This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

LE

PRÉPARATEUR-PHOTOGRAPHE

LE
PRÉPARATEUR-PHOTOGRAPHE

OU

TRAITÉ DE CHIMIE

A L'USAGE DES PHOTOGRAPHES

et des Fabricants de Produits photographiques

PAR

Le Dr T.-L. PHIPSON

Ancien élève de l'Université de Bruxelles, Membre de la Société chimique de Londres et de la Société chimique de Paris.

Lauréat de la Société Hollandaise des Sciences et de la Chambre Anglaise du sel, Membre correspondant de la Société des Sciences de Strasbourg, de la Société des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles, de la Société Entomologique Belge, de la Société de Pharmacie d'Anvers, etc.

PARIS

LEIBER, Libraire-Éditeur,

rue de Seine, 13.

LEIPZIG

JUNG-TREUTTEL, Querstrasse. 10.

MADRID

C. BAILLY-BAILLÈRE, plaza del Principe Alfonzo, 16.

1864

L'Auteur et l'Éditeur se réservent le droit de traduction et de reproduction.

FA6660.7.46

Printed in France

A MONSIEUR

NIEPCE DE St-VICTOR

CHEVALIER DE LA LÉGION-D'HONNEUR,

COMMANDANT DU LOUVRE,

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE,

ETC., ETC.

Recevez, mon cher Monsieur, la dédicace de ce petit volume, consacré à une branche de la science qui a illustré votre nom, comme souvenir des heures agréables que nous avons passées ensemble lors de mon long séjour à Paris, et comme une nouvelle preuve de l'estime et de l'amitié que j'ai pour vous.

T. L. PHIPSON.

PRÉFACE.

En écrivant cet ouvrage de Chimie à l'usage des Photographes et des Fabricants de produits photographiques, je me suis proposé pour but de ce travail :

1° De donner au Photographe une idée exacte de la nature des différents corps qu'il manipule tous les jours, ou qu'il peut être appelé à manipuler d'un moment à l'autre ;

2° De fournir à ceux qui s'occupent de la préparation des produits chimiques destinés à la Photographie, les méthodes les plus nouvelles ou les plus avantageuses ;

3° De mettre l'acheteur de produits photographiques à même de s'assurer de la pureté de ces produits ;

4° Enfin, de placer entre les mains du commençant un traité de Chimie élémentaire, concis, qui lui donne le moyen de profiter des ouvrages plus approfondis.

On comprend qu'il est difficile de limiter l'art de la Photographie à un nombre donné de produits chimiques. Chaque jour des substances nouvelles sont appliquées à cet art, soit provisoirement à titre d'expérience, soit définitivement comme fort utiles dans la pratique. J'ai tâché donc d'indiquer celles qui peuvent un jour trouver leur emploi régulier en photographie; mais le nombre de produits que l'on emploie presque journellement est déjà si grand, qu'il m'a fallu abréger les descriptions, en évitant les longues phrases et en ne disant que ce qui est strictement nécessaire.

J'espère que si le lecteur n'est pas quelque peu chimiste déjà, il le sera assez après avoir parcouru ce livre pour pouvoir non-seulement profiter des grands traités de Chimie, et surtout des journaux photographiques, mais encore pour pouvoir expérimenter lui-même des substances nouvelles avec quelque espoir de succès.

L'espace nécessairement limité qui m'a été accordé m'a empêché d'entrer dans beaucoup de détails théoriques. Le but de ce livre est d'ailleurs essentiellement *pratique*. J'ai essayé, en commençant, d'enseigner les premiers éléments de la science à ceux pour lesquels la Chimie est encore un livre clos; tandis qu'à la fin j'ai donné quelques détails analytiques qui seront, j'espère, utiles à ceux qui ont un peu l'habitude des manipulations.

Je ne puis terminer cette préface sans rappeler que j'ai profité des ouvrages de MM. Barreswil et Davanne, des Traités de M. le Dr Van Monckhoven, de celui de M. Hardwich, de la collection entière du *Répertoire de Chimie pratique*, de celle du *Moniteur de la Photographie* et de plusieurs autres. Pour le reste j'ai compté sur mon expérience personnelle.

4. The Cedars, Putney,

LONDRES.

Septembre 1865.

I

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

§ 1. OBJET DE LA CHIMIE. MÉLANGE. COMBINAISON.

La Chimie est la science qui étudie la combinaison, la décomposition et les diverses propriétés des corps. — La Physique traite de la gravitation, de l'électricité, du magnétisme, de la chaleur et de la lumière; la Chimie ne s'occupe de ces phénomènes qu'en tant qu'ils influencent la composition et les propriétés des corps qu'elle étudie. La Minéralogie traite plus spécialement des combinaisons qui se trouvent toutes formées dans la nature.

Il faut distinguer entre une *combinaison* et un *mélange*: le sucre qui se dissout dans l'eau est un exemple de mélange. En chassant l'eau par la chaleur, on obtient de nouveau le sucre tel qu'il avait été ajouté. Le

fer, en se dissolvant dans l'acide acétique, nous fournit un exemple de combinaison. En évaporant la liqueur nous n'obtenons plus ni fer ni acide acétique, mais bien un corps nouveau, l'*acétate de fer*, dont on ne peut plus retirer le fer et l'acide acétique que par des procédés plus ou moins longs et compliqués.

§ 2. CORPS SIMPLES ET CORPS COMPOSÉS.

Tout corps dans la nature est *simple* ou *composé*; en d'autres termes, les corps composés sont formés de corps simples ou *éléments*. Qu'est-ce donc qu'un *corps simple?* C'est un corps formé d'une seule espèce de matière et qu'on ne peut pas décomposer en deux ou plusieurs autres. Par exemple, le soufre soumis à tous les procédés imaginables ne nous donne jamais que du soufre; il en est de même du fer, de l'iode, de l'azote, etc. Ce sont là des corps simples. La rouille de fer, l'oxyde rouge de mercure, le chlorure d'argent, sont des corps composés. En chauffant, par exemple, l'oxyde rouge de mercure, on le décompose en deux autres corps : l'un gazeux, l'oxygène, l'autre métallique, le mercure. Voici la liste de tous les corps simples connus aujourd'hui. Les noms des corps sont accompagnés d'abord de leurs symboles ou signes dont on se sert pour les indiquer et qui sont formés par les premières lettres de leurs noms latins, ensuite de certains chiffres dont l'usage sera indiqué dans le paragraphe suivant.

Corps simples (Éléments).

Aluminium,	Al.	13.75
Antimoine (Stibium),	Sb.	122.00
Argent,	Ag	108.00
Arsenic,	Ar	75.00
Azote,	Az	14.00
Barium,	Ba	68.50
Bismuth,	Bi.	214.00
Bore,	Bo	11.00
Brôme,	Br.	80.00
Cœsium,	Cœ.	117.00
Cadmium,	Cd	56.00
Calcium,	Ca	20.00
Carbone,	C.	6.00
Cérium,	Ce.	47.00
Chlore,	Cl.	35.50
Chrome,	Ch	26.80
Colbalt,	Co	29.50
Cuivre,	Cu	31.70
Didymium,	Dy	49.6?
Etain (Stannum),	Sn.	59.00
Erbium,	Er.	?
Fer,	Fe.	28.00
Fluor,	Fl.	19.00
Glucinium,	Gl.	26.50
Hydrogène,	H.	1.00
Iode,	Io.	127.00
Iridium,	Ir.	99.00
Lantane,	La	48.00
Lithium,	Li.	6.50
Magnésium,	Mg	12·50
Manganèse,	Mn	27.50

Mercure (Hydragirum),	Hg.	100.00
Molybdène,	Mo	46.00
Nickel,	Ni.	29.50
Niobium,	Nb	48.00?
Or (Aurum),	Au	196.70
Osmium,	Os	99.60
Oxygène,	O.	8.00
Palladium,	Pa	53.30
Phosphore,	Ph	31.00
Platinum,	Pt	98.90
Plomb,	Pb	103.50
Potassium (Kalium),	K.	39.10
Rhodium,	Rh	52.20
Rubidium,	Rb	85.36
Ruthénium,	Ru	52.20
Sélénium,	Se	39.50
Silicium,	Si.	14.00
Sodium (Natrium),	Na	23.00
Soufre,	S.	16.00
Strontium,	St.	43.75
Tantalium (Columbium),	Ta	92.00
Tellurium,	Te	64.20
Terbium,	Tr	?
Thallium,	Th	203.00
Thorium,	To	59.60
Titanium,	Ti.	25.00
Tungstène (Wolframium),	Wo	95.00
Uranium,	Ur	217.20
Vanadium,	Vd	68.60
Yttrium,	Yt.	32.20?
Zinc,	Zn	32.75
Zirconium,	Zr	22.40?

Nota. Les métaux *Norium*, *Pelobium* (Niobium),

Wodanium, *Donarium*, qu'on trouve sur quelques anciennes listes, n'existent pas, et l'existence des métaux *Ilménium* et *Dianium* est plus que douteuse.

En France on se sert encore quelquefois d'un tableau d'équivalents où l'oxygène = 100 est pris pour point de départ. Son usage ne présente aucun avantage. On peut construire ce tableau en multipliant chacun des nombres ci-dessus par 12.5 qui représente l'équivalent de l'hydrogène, celui de l'oxygène étant porté à 100.

§ 3. ÉQUIVALENTS.

Une loi de la chimie, c'est que les corps se combinent en *proportions fixes*. Sans cette loi la chimie n'aurait pas de base. Ces proportions fixes ou équivalents (quantité d'un corps qui *équivaut* à une quantité d'un autre) sont les *poids* des divers corps qui se combinent ensemble pour former les corps composés, et qui se remplacent mutuellement dans les combinaisons. Les chiffres que l'on voit dans le tableau précédent sont précisément ces équivalents ou nombres proportionnels. — Devant le mot oxygène nous trouvons le chiffre 8, et devant hydrogène le chiffre 1 ; or, quand ces deux corps se combinent pour former l'*eau* (qui n'est, en effet, composée que d'hydrogène et d'oxygène), nous trouvons que 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène s'unissent pour former 9 grammes d'eau. Et peu importe d'où provient un échantillon d'eau, si

l'on en prend 9 grammes, on ne peut en retirer que 8 grammes d'oxygène et 1 gramme d'hydrogène. — Le même raisonnement s'applique à tous les autres corps. — Le soufre et l'argent se combinent ensemble pour former le *sulfure d'argent*. Ce corps doit contenir, d'après le tableau, 108 d'argent et 16 de soufre ; en effet, pour former du sulfure d'argent nous devons prendre exactement 108 gram. d'argent et 16 gram. de soufre, et en analysant le sulfure d'argent tel qu'il se trouve dans la nature, nous retirons de 124 gram. exactement 108 grammes d'argent et 16 grammes de soufre. Si l'on suppose que les corps sont composés de particules infiniment petites qu'on a nommées *atomes* (on se sert aussi du mot *molécule* pour exprimer la même idée), les nombres équivalents représentent, dans la plupart des cas, les poids relatifs des atomes des corps ; dans d'autres cas, cependant, l'équivalent est le double du poids atomique, tel est le cas pour l'hydrogène, le chlore, le brôme, l'iode, l'azote, etc. Mais il est inutile ici d'insister sur la *théorie atomique*.

§ 4. PROPORTIONS MULTIPLES.

Une autre loi assez importante, c'est celle des *proportions multiples :* elle établit que lorsqu'un corps A peut se combiner avec un corps B en plus d'un rapport, la quantité du corps A restant fixe, celle du corps B sera, dans les diverses combinaisons, multiple ou sous-

multiple de la quantité première de B. Ainsi on aura successivement : A + B, A + 2 B, A + 3 B, A + 4 B, A + 5 B, ou bien A + B, 2 A + 3 B, A + 2 B, etc.

Prenons par exemple pour A le corps *azote*, et pour B le corps *oxygène* ; nous trouvons que 14 d'azote s'unissent à 8 d'oxygène et forment ce qu'on appelle le *gaz hilariant* (protoxyde d'azote) ; mais ces deux gaz forment un second composé qui pour 14 d'azote contient 16 (2 fois 8) d'oxygène ; il existe une troisième combinaison d'azote et d'oxygène qui contient 24 d'oxygène (3 fois 8), une quatrième qui renferme 32 (4 fois 8), une cinquième (l'acide azotique) qui contient 40 d'oxygène (5 fois 8), toujours pour 14 d'azote. — En formules chimiques nous représentons ces combinaisons par AzO, AzO^2, AzO^3, AzO^4, AzO^5. Ce n'est pas souvent que deux corps se combinent en autant de proportions différentes. Avec le carbone et l'oxygène nous n'avons que CO, 1 de carbone et 1 d'oxygène (oxyde de carbone), et CO^2, 1 de carbone et 2 d'oxygène (acide carbonique). — Les combinaisons du fer avec le chlore nous fourniront un dernier exemple des proportions multiples. Nous avons d'abord le proto-chlorure de fer, 1 de fer et 1 de chlore, $FeCl$, puis un second chlorure contenant 2 de fer et 3 de chlore, Fe^2Cl^3. Nous verrons tout de suite l'application pratique des équivalents. Disons auparavant quelques mots de la nomenclature chimique.

§ 5. NOMENCLATURE.

Les corps simples ont reçu des noms arbitraires, il n'en est pas de même des corps composés : si l'on donnait à chacun de ces derniers un nom quelconque, il serait bientôt impossible de se les rappeler. La nomenclature adoptée aujourd'hui par les chimistes indique, autant qu'il soit possible, la nature du corps composé, c'est-à-dire les éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition et le degré de combinaison ou la proportion dans laquelle ces éléments sont combinés. — Quand un composé est formé de *deux* éléments seulement, on le dit composé *binaire*; de *trois* éléments, composé *ternaire*; de *quatre* éléments, composé *quaternaire*, etc. Les cas où plus de quatre éléments sont combinés ensemble sont extrêmement rares, et ce fait seul rend l'étude de la chimie bien plus simple qu'elle n'eût été sans cela.

Les corps composés sont des *acides*, des *bases* ou des corps *neutres*. Les acides ont la propriété de rougir la couleur bleue du tournesol et de se combiner avec les bases pour former des *sels*. Les bases ramènent généralement au bleu le papier de tournesol rougi ; elles neutralisent les acides pour former avec eux les sels.

On a divisé les acides en deux classes : les *oxacides*, qui résultent de l'union de l'oxygène avec l'élément radical, par exemple l'acide sulfurique SO^3, contenant

1 proportion de soufre et 3 proportions d'oxygène ; et les *hydracides*, qui sont formés de l'élément radical et de l'hydrogène, par exemple l'acide hydrochlorique H Cl, formé d'une proportion d'hydrogène et d'une de chlore, et dans lequel il n'entre pas d'oxygène. Lorsqu'un corps simple ne se combine avec l'oxygène qu'en une seule proportion pour former un oxacide, le nom de cet acide se compose du nom français ou latin qui exprime le corps simple et de la terminaison *ique* : par exemple, le *silicium* se combine avec l'*oxygène* et forme l'*acide silicique*. Quand un corps simple se combine avec deux proportions d'oxygène pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, le plus oxygéné conserve la terminaison *ique* ; exemples : acide arsén*ieux* $Ar\,O^3$, et acide arsén*ique* $Ar\,O^5$; — acide sulfur*eux* $S\,O^2$, et acide sulfur*ique* $S\,O^3$. Enfin, lorsqu'un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène, on place la préposition *hypo* avant le nom de l'acide terminé en *eux* ou en *ique*. Cette préposition exprime toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui existe dans l'acide qui le suit immédiatement. Ainsi les acides du chlore ont reçu les noms suivants :

Acide *hypo*chlor*eux* $Cl\,O$.

Acide chlor*eux* $Cl\,O^3$. (Le composé qui serait $Cl\,O^2$ est inconnu.)

Acide *hypo*chlor*ique* $Cl\,O^4$.

Acide chlor*ique* $Cl\,O^5$.

S'il y avait encore une combinaison plus oxygénée, on mettrait devant le mot *chlorique* la préposition *per* ou *hyper*. Aussi avons-nous un acide ClO^7 qui est l'acide *per*chlorique ou *hyper*chlorique.

Les composés acides renfermant de l'hydrogène prennent de même la terminaison *ique*; seulement, pour rappeler leur composition, on fait entrer dans le nom l'abréviation de l'hydrogène, soit *hydro* qu'on met au commencement du mot, soit *hydrique* qu'on ajoute à la fin. Ainsi on dit : acide chlorhydrique Cl H, ou hydrochlorique; acide brômhydrique ou hydrobrômique Br H, etc.

Les bases formées par l'union d'un corps simple avec l'oxygène s'appellent *oxydes*. Si le corps simple se combine avec plusieurs équivalents d'oxygène pour former plusieurs degrés de combinaison, le premier degré s'appelle protoxyde, le second deutoxyde; s'il y en a un troisième on dira tritoxyde, et enfin le plus oxygéné peut prendre le nom de *per*oxyde ou *sur*oxyde. Le *prot*oxyde est généralement celui où 1 équivalent du corps simple est uni à 1 équivalent d'oxygène; exemple : Ag O, *protoxyde d'argent*. Mais s'il arrive qu'il y a encore un oxyde d'argent qui contient moins d'oxygène relativement à la proportion d'argent, on dira *sous-oxyde*, ainsi Ag^2 O (où il y a 2 proportions d'argent pour 1 d'oxygène) est le *sous-oxyde d'argent*. On appelle souvent ces sous-oxydes *oxydules*. Les combinaisons du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre, etc., qui ne sont pas acides, se distinguent par la terminaison

ure ; ainsi, chlor*ure* d'argent, iod*ure* de potassium, sulf*ure* de fer, etc. Et lorsqu'il y a plus d'un degré de combinaison on se sert encore des prépositions *proto*, *deuto*, etc.; ainsi on dit *protochlorure d'étain* Sn Cl, *deutochlorure d'étain* $Sn\ Cl^2$, *perchlorure de phosphore* $Ph\ Cl^5$, etc.

Quand un composé est formé de 2 équivalents d'un élément unis à 3 équivalents d'un autre, tel que $Fe^2\ O^3$, on emploie souvent la préposition *sesqui*, ainsi on dit *sesquioxyde* de fer, etc. Quelquefois aussi, quand un corps contient 2 équivalents d'oxygène ou de chlore, etc., on dit bioxyde, bichlorure ; exemples : $Mn\ O^2$, bioxyde de manganèse, $Pt\ Cl^2$, bichlorure de platine, etc. La nomenclature des sels est fort simple : le nom de l'acide est joint à celui de la base, seulement la terminaison *ique* se change toujours en *ate* et la terminaison *eux* en *ite*. Ainsi l'acide sulfur*ique* forme avec l'oxyde de fer le sulf*ate* de fer, l'acide sulfureux le sulf*ite* de fer, etc. ; mais comme l'acide peut s'unir à plusieurs oxydes, on dira sulf*ate* de *prot*oxyde, sulf*ate* de *deut*oxyde. Les acides du chlore en s'unissant à la soude produisent les sels désignés sous les noms : *hypo*chlor*ite* de soude, chlor*ite* de soude, *hypo*chlor*ate* de soude, chlor*ate* de soude, *per*chlor*ate* de soude.

Certains sulfures et chlorures jouent le rôle d'acides et de bases comme les corps oxydés correspondants, ainsi le sulfure d'arsenic s'unit au sulfure de sodium pour former un *sulfosel*. Le sulfure d'arsenic, $Ar\ S^5$, sera appelé acide *sulf*arsén*ieux*, il correspond à $Ar\ O^3$,

acide arsénieux; et le second sulfure d'arsenic, $Ar\,S^3$, correspondant à l'acide arsénique $Ar\,O^5$, sera appelé acide *sulf*arsén*ique*. Le sulfosel résultant de l'union du premier avec le sulfure de sodium est le *sulf*arsén*ite* de sodium; du second, le *sulf*arsén*iate* de sodium, etc.

Quand un corps composé contient de l'eau, on le dit *hydraté*, lorsqu'il n'en contient point on le dit *anhydre* (sans eau). Ainsi on dit acide sulfurique *hydraté*, acide phosphorique *anhydre*, etc., pour exprimer que, dans le premier cas, l'acide en question est uni à l'eau, et que dans le second il ne contient point d'eau. Quand les *bases* sont unies à l'eau, on les appelle bases hydratées, ou simplement *hydrates*; ainsi on dit *hydrate* de soude, *hydrate* de potasse, etc.

En poursuivant l'étude de la chimie, on se familiarise bientôt avec ces règles de nomenclature.

La nomenclature telle que nous venons de l'exposer est une œuvre toute française. Elle est due à Guyton de Morveau (1782). Il avait eu tant de peine un jour à se faire comprendre de son préparateur, auquel il demandait certains composés dont il avait besoin, qu'il conçut le projet de créer un langage chimique.

Cette nomenclature française a été simplifiée par Berzélius : dans son système, les terminaisons *eux* et *ique* indiquent le degré de combinaison. Ainsi au lieu de dire *prot*oxyde de fer, *deut*oxyde de cuivre, *per*oxyde de manganèse, on dit oxyde ferr*eux*, oxyde cuivr*ique*, *sur*oxyde manganique. — Au lieu de sulfate de *prot*oxyde de fer, on dit sulfate ferr*eux*, et pour sulfate

de *sesquio*xyde de fer, sulfate ferr*ique*. On dit de même chlorure mercur*eux* et chlorure mercur*ique*, au lieu de *proto*chlorure de mercure, *deuto*chlorure de mercure. Il en est de même pour les iodures, brômures, sulfures, etc. Quand les sulfures fonctionnent comme acides, on les appelle sulf*ides*, ainsi, pour les deux sulfures d'arsenic, on dit sulf*ide* arsén*ieux*, sulf*ide* arsén*ique*.

§ 6. AFFINITÉ CHIMIQUE.

La force qui unit deux ou plusieurs corps dans une combinaison a été appelée *affinité chimique*, pour la distinguer de la cohésion, de l'attraction magnétique, de la gravitation, etc., qui agissent à distance, tandis que l'affinité n'agit que lorsque les corps sont en contact. Cependant nos idées sur les *forces* de la nature ont été singulièrement modifiées dans ces derniers temps. Ce que nous appelons *force* ne peut être séparé ou isolé de la matière ; une force est donc une manifestation particulière, c'est un mouvement, une vibration des atomes ou molécules de la matière. Quand le mouvement a lieu entre les masses et à une distance appréciable par nos sens, nous l'appelons *gravitation*, *cohésion*, *attraction capillaire* (capillarité), *attraction magnétique*, mais quand il a lieu entre les atomes des corps et à des distances inappréciables par nous, on l'appelle *chaleur*, *lumière*, *électricité*, *affinité chimique*. Un professeur de l'Université de Tubingue a comparé les atomes aux corps célestes, qui sont d'une petitesse

infinie relativement à l'espace dans lequel ils se meuvent et en constituent pour ainsi dire les atomes ; et nous pouvons comparer les mouvements moléculaires qui constituent les phénomènes de chaleur, de lumière, d'électricité, etc., aux divers mouvements que l'astronomie a découverts dans les cieux.

Plusieurs causes agissent pour déterminer ou détruire l'affinité chimique entre deux ou plusieurs corps. — Nous placerons en premier lieu la *chaleur*. Tel composé ne peut être formé qu'en chauffant fortement ensemble les corps qu'on veut combiner, tel autre se détruit complètement, se résout en ses éléments par l'action de la chaleur. — L'*électricité* est encore un moyen fort efficace pour déterminer et surtout pour détruire des combinaisons : ainsi pendant longtemps on considéra la potasse et la soude comme des corps simples, cela dura jusqu'au jour où Humphrey Davy détruisit ces composés au moyen de l'électricité, et démontra ainsi que ce n'étaient que des *oxydes* métalliques. — La photographie est venue fournir un exemple frappant de l'action qu'exerce la *lumière* sur les combinaisons chimiques. Le degré de division mécanique influe aussi sur les réactions des corps. Plus un corps est divisé, plus il a d'action sur un autre corps. Le contact des atomes ou molécules des diverses substances facilite d'autant plus l'action chimique qu'il est plus intime. Ainsi les corps en solution agissent les uns sur les autres bien mieux qu'à l'état solide, à moins que ces derniers soient liquéfiés par la fusion. — Les

anciens disaient : « *Corpora non agunt nisi sint soluta.* »

On a remarqué que quand deux substances se combinent, elles sont dans des états électriques opposés. Ainsi quand le zinc se combine avec l'oxygène, il est électro-positif, tandis que l'oxygène est électro-négatif. De là est née la *théorie électro-chimique*, dans laquelle on regardait l'électricité comme cause de la combinaison chimique. Cependant on peut tout aussi bien considérer l'action chimique comme cause de l'électricité. Ces deux phénomènes s'accompagnent ou se succèdent sans que l'on puisse démontrer que l'un est la cause et l'autre l'effet.

§ 7. ETATS DES CORPS.

Le même corps se montre souvent dans les trois états *solide*, *liquide* et *gazeux*, selon les circonstances : par exemple, le *soufre* est solide à la température ordinaire, liquide à une température plus élevée, quand on le dit *fondu*, et gazeux à une température plus élevée encore. Parmi les corps composés, l'*eau* nous fournit un autre exemple. Solide à toute température au-dessous de 0° du thermomètre centigrade, elle est liquide à la température ordinaire, et passe à l'état gazeux (vapeur) lorsqu'on élève encore la température. — Il est probable que tous les corps de la nature seraient susceptibles de passer par ces 3 états si on pouvait les soumettre à une température convenable. Ainsi, nous

connaissons le fer à l'état solide et à l'état liquide, et si nous n'avons pas encore des sources de chaleur assez fortes pour le volatiliser, nous volatilisons sans difficulté le potassium, le sodium, le cadmium, le zinc, le magnésium, l'antimoine et même l'argent, etc. — Ces métaux prennent alors l'état gazeux comme l'oxygène ou l'hydrogène. Les *sels* ne font pas exception non plus à cette loi. On peut en liquéfier plusieurs par la fusion et les volatiliser à l'état gazeux par une température plus élevée.

Quand un corps passe de l'état liquide à l'état solide, surtout quand ce changement a lieu lentement, dans la plupart des cas il *cristallise*, c'est-à-dire, il prend une forme régulière, géométrique. L'étude des différentes formes cristallines appartient à la *cristallographie*, branche de la science qui a pris, depuis Hauy, un très grand développement. D'autres corps, et surtout certains corps organiques comme la gomme, l'albumine, la gélatine, l'acide pectique, le tannin, etc., ne cristallisent jamais. Or, tout récemment M. Graham a découvert que les solutions des substances cristallisables passent bien plus vite à travers une membrane organique, telle qu'une feuille de parchemin, que ne le font les solutions des substances non susceptibles de cristalliser. Il a donné à ce phénomène le nom de *dialyse*. La connaissance de ce fait peut être souvent utile au chimiste pour séparer les corps cristallisables de ceux qui ne le sont pas. L'appareil dialytique (fig. 1) est fort simple. — Il consiste en un tube de verre

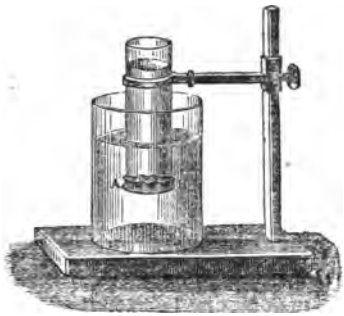

Fig. 1. Appareil dialytique.

ouvert aux deux bouts plongeant dans un verre d'eau distillée. L'ouverture A B du tube est fermée hermétiquement par une feuille de *papier-parchemin*. La solution qu'on veut soumettre à la dialyse est versée dans ce tube, de manière que son niveau dépasse celui de l'eau dans le verre. En abandonnant le tout ainsi pendant 12 ou 24 heures, le corps susceptible de cristalliser aura passé à travers la membrane dans l'eau distillée ; on évapore alors cette dernière dans une capsule de porcelaine. — On peut séparer ainsi l'acide arsénieux des matières organiques qui l'accompagnent dans les intestins, dans les cas d'empoisonnement. On utilise également l'appareil dialytique pour préparer la morphine, l'asparagine, et autres substances organiques susceptibles de cristalliser, en les séparant ainsi d'avec les substances mucilagineuses, albumineuses, etc., qui les accompagnent dans le suc et les extraits des plantes.

§ 8. APPLICATIONS DES ÉQUIVALENTS.

Nous avons déjà vu ce que sont les équivalents chimiques ; voyons comment on utilise ces chiffres dans la pratique. Pour écrire en formules chimiques l'*oxyde d'argent*, par exemple, on se sert des symboles de l'oxygène et de l'argent qu'on place l'un à côté de l'autre, ainsi Ag O. Cela signifie que l'oxyde d'argent est composé d'un équivalent d'argent et d'un équivalent d'oxygène. Cherchant dans le tableau l'équivalent de l'argent, on trouve Ag = 108, et oxygène = 8 ; l'équivalent de l'oxyde d'argent sera donc représenté par Ag O = 116. De la même manière on trouve que l'acide azotique a pour équivalent le nombre 54 : en effet l'acide azotique se compose de 1 d'azote et de 5 d'oxygène = $Az\,O^5$. Un équivalent d'azote est 14, et 5 équivalents d'oxygène (5 fois 8) égalent 40 ; d'où 40 + 14 = 54. — Quel sera donc l'équivalent de l'azotate (nitrate) (1) d'argent ? Évidemment la somme des équivalents de l'oxyde d'argent et de l'acide azotique, ou 116 + 54 = 170 ; car dans ce sel l'acide azotique et l'argent sont unis un à un. On représente l'azotate d'argent par la formule $Ag\,O, Az\,O^5$.

Maintenant j'ai 20 grammes d'argent que je vais dissoudre dans l'acide azotique pour former du nitrate d'argent, combien de nitrate ces 20 grammes vont-ils

(1) On appelle quelquefois l'azote, nitrogène ; et l'acide azotique, acide nitrique.

me donner? — Nous venons de voir que 108 parties d'argent donnent toujours 170 parties de nitrate, donc pour savoir combien 20 parties (grammes) en donneront je n'ai qu'à poser la proportion :

$$108 : 20 :: 170 : x$$

d'où $x = 31.48$ ou presque 31 grammes et demi.

En traitant le peroxyde de manganèse, MnO^2, par l'acide sulfurique concentré, SO^3HO, et en chauffant, nous obtenons une certaine quantité d'oxygène. La réaction s'accomplit comme suit :

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + HO + O$$

Peroxyde de manganèse.	Ac. sulfurique monohydraté (1).	Sulfate de manganèse.	Eau.	Oxygène.

Si nous écrivons les équivalents en chiffres, au lieu des formules ci-dessus nous aurons :

$$43.5 + 49 = 75.5 + 9 + 8$$

Supposons que nous ayons 50 grammes de peroxyde de manganèse et que nous voulions savoir combien d'oxygène ces 50 grammes peuvent nous fournir. — Nous voyons que 43.5 grammes donnent 8 grammes d'oxygène. En posant la proportion :

$$43.5 : 50 :: 8 : x$$

et la calculant, nous trouvons que x égale 9.16 gram.

(1) *Monohydraté* signifie qui contient 1 équivalent d'eau.

d'oxygène; et sachant ce que pèse 1 litre de gaz oxygène, nous voyons que 9.16 grammes de ce gaz représentent environ 6.3 litres ou 6300 centimètres cubes. — Donc 50 grammes de peroxyde de manganèse, chimiquement pur, donneraient, en étant traités par la quantité convenable d'acide sulfurique, 6300 centimètres cubes de gaz oxygène.

§ 9. MANIPULATIONS CHIMIQUES.

Les différentes manipulations chimiques, ou opérations du laboratoire, ne sont pas très nombreuses. Nous allons les passer succinctement en revue. Les appareils et les opérations spéciales à certains corps seront décrits lorsque nous parlerons de ces derniers dans d'autres chapitres.

1. Dissolution. — Pour opérer la dissolution d'un corps on doit quelquefois le réduire en poudre extrêmement fine. A cet effet on se sert de *mortiers*. Ces derniers sont en porcelaine pour les substances organiques, ou en agate, en acier, ou en cuivre pour les substances minérales. Les dissolvants employés par les chimistes sont l'eau, les acides, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. L'eau sert à dissoudre la plupart des sels ; les acides dissolvent les métaux et autres substances minérales ; l'alcool, l'éther, la benzine, etc., servent à dissoudre différents corps organiques, tels que les résines, les graisses, la gutta-percha, etc. — Le plus souvent on

opère la dissolution dans des *fioles à médecine* (fig. 2), vases arrondis, très minces, qui supportent une chaleur élevée sans se briser. Car presque tous les corps se dissolvent mieux par l'application de la chaleur. Quand un liquide a dissout un corps en quantité aussi grande qu'il le peut, la dissolution est dite *saturée*.

Fig. 2. Fiole à médecine.

2. Filtration. — On filtre une dissolution pour en séparer les matières solides en suspension. A cet effet, on se sert le plus souvent de filtres en papier buvard qu'on place dans des *entonnoirs* en verre ou en porcelaine, maintenus par des *supports* convenables (fig. 3).

Fig 3. Appareil à filtrer.
a entonnoir, *b* support, *c* vase à précipiter.

On aura soin de placer le col de l'entonnoir contre les parois du verre qui reçoit la liqueur filtrée, pour que cette dernière coule le long de ces parois, sans cela chaque goutte qui tombe peut faire jaillir un peu de liquide hors du vase. — Les dissolutions qui attaquent le papier, comme le permanganate de potasse, les acides, etc., se filtrent sur de l'amianto. M. Boëttger a trouvé qu'on peut fort bien filtrer les acides et autres liqueurs corrosives sur le coton-poudre.

Pour filtrer les liqueurs mucilagineuses qui coulent très lentement, on peut se servir de l'appareil (fig. 4)

Fig. 4. Filtration des liqueurs mucilagineuses.

décrit par M. Barreswil. On passe l'entonnoir et un tube en verre recourbé, à travers le bouchon du flacon *b* qui doit fermer hermétiquement; le tube *c* s'adapte à un tube en caoutchouc terminé par une poire en caoutchouc à soupape *a*. — Lorsqu'on comprime la poire

on en fait sortir l'air par l'ouverture x, en cessant de la comprimer elle reprend sa forme en vertu de son élasticité, mais la soupape empêche l'air de rentrer encore par l'ouverture x; de sorte qu'on fait ainsi un vide partiel dans le flacon b, et par conséquent la pression de l'air extérieur sur le filtre force le liquide à passer.

3. Précipitation. — Précipiter un corps, c'est le rendre insoluble dans le liquide qui le tient dissout. On effectue ceci, soit en changeant les propriétés physiques du liquide, soit en faisant entrer le corps en question en combinaison avec une substance qui forme avec lui un composé insoluble. — Ainsi, si j'ai une dissolution qui contient du sulfate de chaux, je puis précipiter entièrement ce corps en ajoutant assez d'alcool à la liqueur qui le tient dissout. Si j'ai une dissolution qui contient de l'argent, je peux précipiter l'argent en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la liqueur. Le chlore de l'acide chlorhydrique se combine alors avec l'argent pour former du chlorure d'argent insoluble.

4. Lavage. — On lave les précipités formés comme nous venons de le voir, pour leur enlever les substances étrangères qu'ils ont pu entraîner de la solution dont ils se séparent. Ainsi, quand on précipite de l'oxyde de cuivre d'une solution contenant de la potasse, l'oxyde de cuivre entraîne une grande quantité de potasse (quoique cette dernière soit un corps fort soluble) qu'on doit lui enlever par le lavage.

En attendant que le précipité soit bien déposé, *décantant* la liqueur surnageant, la remplaçant par de l'eau pure et répétant ces opérations deux ou trois fois, on parvient à laver complètement beaucoup de précipités, surtout ceux qui sont très-lourds. — D'autres fois on recueille les précipités sur un filtre pour les laver. A cet effet on se sert d'un flacon laveur dont la forme fig. 5 est maintenant la plus usitée. C'est

Fig. 5. Flacon laveur.

une fiole munie de deux tubes ; en soufflant par le petit tube *a*, un jet de liquide sort par la pointe effilée *b*. — Ces flacons sont très commodes pour laver les précipités sur filtre, pour rincer les verres, les tubes, les plaques, les doigts de l'opérateur, etc.

5. Décantation et Lévigation. — La *décantation* consiste à verser avec précaution la liqueur qui surnage un précipité, sans entraîner ce dernier. — La *Lévigation* est un moyen d'avoir des poudres très-fines. Voici, par exemple, la manière dont on obtient le tripoli très fin qui sert à polir les glaces. On mêle

du tripoli déjà fin avec beaucoup d'eau, on agite vivement le vase, la partie la plus grossière de la poudre va bientôt au fond, tandis que les particules très fines restent longtemps en suspension. On attend un moment, puis on décante la liqueur tenant en suspension ces particules sur un filtre, et en renouvelant au besoin l'opération avec le contenu du filtre, on obtient des poudres aussi fines que l'on veut.

Pour décanter les liquides sur un filtre ou dans un flacon, on les fait couler le long d'une baguette de verre *a b*, fig. 6, qu'on tient perpendiculairement au-dessus du goulot du flacon ou de l'entonnoir.

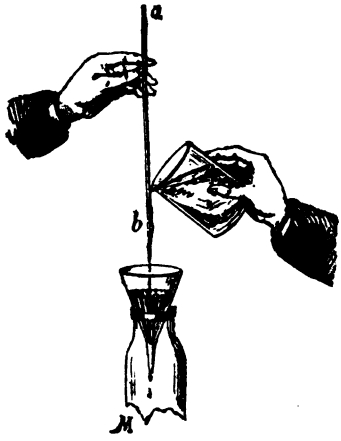

Fig. 6. Décantation.

6. Application de la chaleur. — On chauffe les corps pour opérer l'*évaporation*, la *distillation*, la

sublimation et la *fusion*. — On emploie pour cela des lampes à alcool, le gaz d'éclairage, ou des fourneaux de laboratoire construits en terre cuite, dans lesquels on brûle du charbon de bois. On en trouvera les figures dans une autre partie de ce livre. — Pour évaporer les solutions on se sert de capsules en porcelaine de différentes grandeurs, qu'on chauffe quelquefois à feu nu, mais plus souvent au bain-marie ou au bain de sable. — Le *bain-marie* consiste en un vase contenant de l'eau, on le place sur un fourneau ou au-dessus d'une lampe, et on fait plonger dans l'eau le fond de la capsule. La température du corps ainsi chauffé ne peut jamais dépasser 100° centigrades, point d'ébullition de l'eau. — Dans le *bain de sable* le vase contient du sable fin, au lieu d'eau; on peut y chauffer à telle température qu'on voudra (1).

La distillation s'opère dans des *cornues* de verre, dans un *alambic* ou simplement dans une fiole à médecine de grandes dimensions (appelée *ballon*) munie d'un tube recourbé. — On dit qu'un corps est *volatil* quand on peut le faire passer à la distillation. — Dans la *sublimation* un corps est réduit en vapeur dans un vase, pour être condensé de nouveau à l'état solide dans le haut de ce même vase ou dans un autre vase adapté au premier.

(1) On emploie aussi quelquefois un *bain d'huile*, qui peut être chauffé à 300°. Il est convenable de fixer un thermomètre dans ce bain pour savoir constamment à quelle température il se trouve.

La *fusion* s'opère généralement dans des *creusets* (fig. 7) ; ceux-ci sont en grès très réfractaire, en porcelaine, en argent et en platine.

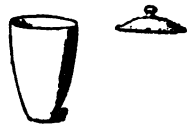

Fig. 7. Creuset et couvercle.

7. Pesée. — Pour peser les corps dans les opérations délicates, il faut des balances très justes et très sensibles. Pour les opérations photographiques, la petite balance des bijoutiers répond à presque tous les besoins. — Cependant, quand on veut peser de grandes quantités de sels par exemple, on peut très-bien se servir d'une balance Roberval. — Pour les liquides comme pour les gaz, on mesure ordinairement leur *volume* et on calcule le poids de ce volume au moyen de la densité du liquide ou du gaz. — Un centimètre cube d'eau pure à 4° centigrades pèse 1 gramme; donc 20 ou 40 centimètres cubes pèseront 20 ou 40 grammes. Mais les poids des autres liquides diffèrent de celui de l'eau sous le même volume, selon leurs densités. Voici d'après MM. Barreswil et Davanne le poids en grammes d'un centimètre cube des différents liquides photographiques, déterminé à la température ordinaire (15 degrés centigrades) :

	Poids de 1cc
Acide sulfurique à 66° Baumé	1g84
— nitrique le plus concentré. . . .	1.40
— — à 40° Baumé	1.38
— chlorhydrique à 22° Baumé . . .	1.18
— acétique cristallisé et liquéfié. .	1.06
— — cristallisable surnageant les cristaux.	1.04
Alcool à 33° Baumé	0.80
— absolu	0.79
Ether à 56° Baumé	0.75
— pur.	0.73

Connaissant le poids d'un centimètre cube du liquide que l'on veut employer, on trouve combien il faut de centimètres cubes pour la quantité de grammes dont on a besoin, en divisant cette quantité par le poids du centimètre cube du liquide.

On mesure les liquides dans des *éprouvettes graduées*, vases cylindriques en verre d'une contenance de 250 cent. cubes environ.

§ 10. MANIÈRE D'ÉTUDIER LA CHIMIE.

Comme pour toute science, il faut, pour étudier convenablement la chimie, procéder le plus possible du connu à l'inconnu. On a divisé cette science en *chimie inorganique*, ou minérale, et en *chimie organique*, qui traite des substances végétales et animales. Les corps simples ont été divisés en *métalloïdes* (corps simples non métalliques) et en *métaux*. Un des caractères dis-

tinctifs des premiers (métalloïdes), est de former presque toujours, en combinaison avec l'oxygène, des *acides*, tandis que les métaux, en se combinant avec l'oxygène, forment le plus souvent des *bases*. Les *bases* et les *acides* se combinent ensemble pour former les *sels*. Nous étudierons d'abord l'*oxygène*, le corps le plus important et le plus répandu, ensuite l'*hydrogène*, qui est également très répandu, puis l'*eau* qui résulte de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Nous passerons alors à l'*azote* et ses combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène, et ensuite à tous les autres métalloïdes et à leurs combinaisons entre eux. Arrivé aux métaux, nous étudierons les oxydes ou *bases*, et les *sels* qu'ils forment en s'unissant aux *acides*. Nous suivrons une marche analogue pour la chimie organique, procédant autant que possible du connu à l'inconnu.

Les deux opérations fondamentales de la chimie sont la *synthèse* et l'*analyse*. Dans la synthèse nous partons des corps simples pour *construire* des composés ; dans l'analyse nous partons des corps composés pour *détruire* leurs combinaisons et isoler les corps simples dont ils sont formés.

II

MÉTALLOÏDES.

Les métalloïdes sont des corps simples dont les uns sont gazeux, comme l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore; d'autres solides, comme l'iode et le soufre, tandis que le brôme est liquide. Le plus grand nombre se distinguent assez facilement des métaux par leur aspect et leurs propriétés. Ils se combinent avec les métaux et entre eux. Dans ce dernier cas ils forment très souvent des *acides*, corps dont les propriétés sont opposées à celles des *oxydes* que forment les métaux.

OXYGÈNE.

L'oxygène est le plus abondant et le plus important de tous les corps simples. Ce corps gazeux entre pour un cinquième dans la composition de l'air

atmosphérique; uni à l'hydrogène il constitue huit neuvièmes de toute l'eau de notre globe; de plus, il existe en très forte proportion dans toutes les roches et tous les minéraux communs, excepté le sel de roche et quelques sulfures métalliques; et constitue un élément essentiel de tous les tissus organiques, végétaux et animaux. — La quantité d'oxygène dans notre globe est donc énorme au-delà de tout ce que nous pouvons concevoir.

On peut unir l'oxygène à tous les métaux et à tous les métalloïdes connus, et cette opération s'appelle *oxydation*, tandis que l'opération contraire qui consiste à enlever l'oxygène des composés oxydés s'appelle *désoxydation*. L'union de l'oxygène avec plusieurs corps s'effectue très vivement, et avec production de lumière et de chaleur; on a appelé cela *combustion*. Ainsi dans nos feux ordinaires la combustion est due à l'union rapide de l'oxygène de l'air avec le charbon. On démontre également que la respiration des animaux est une sorte de combustion; l'oxygène est indispensable pour l'accomplissement de ce phénomène, et quand l'air est *vicié* par d'autres gaz qui prennent la place de l'oxygène, les animaux éprouvent bientôt des effets fâcheux, suivis de mort.

La meilleure manière d'obtenir l'oxygène dans les laboratoires consiste à chauffer du chlorate de potasse sur une lampe à alcool. Comme ce gaz n'est que peu soluble, on peut le recueillir dans une cloche sur l'eau. L'appareil est représenté fig. 7. Cet appareil, qui

sert aussi à obtenir plusieurs autres gaz, consiste en une fiole A munie d'un tube recourbé qui se rend sous l'eau d'une caisse en verre à bords de bois B (un seau ou un bassin en faïence sont également bons). Le gaz est recueilli dans une cloche C qui repose sur un petit support en terre cuite placé au fond de l'eau (1).

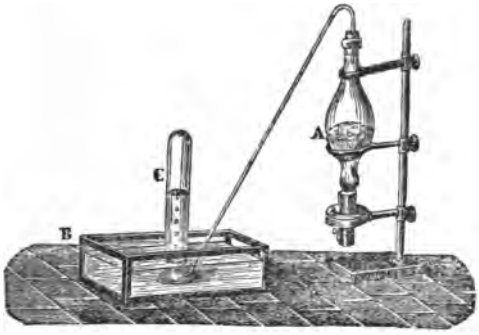

Fig. 8.

La réaction qui a lieu est représentée ainsi :

$$KO, ClO^5 = KCl + 6O$$

Chlorate de potasse. — Chorure de potassium. — Oxygène.

C'est-à-dire qu'*un* équivalent de chlorate de potasse, soumis à la chaleur, se décompose en *un* équivalent de chlorure de potassium et *six* équivalents d'oxygène.

On l'obtient aussi de plusieurs autres manières : en

(1) Ces sortes d'appareils sont aujourd'hui fournis à très bon compte par tous les fabricants d'ustensiles de chimie.

chauffant du peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique; en chauffant du peroxyde de manganèse seul, en chauffant de l'oxyde rouge de mercure, etc.

Propriétés. C'est un gaz *permanent* (c'est-à-dire qu'on ne peut pas condenser pour l'avoir à l'état liquide, ni par le froid, ni par la plus forte pression). Il est incolore, inodore, et sans aucun goût, à peine soluble dans l'eau. C'est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il pèse un peu plus que l'air. Un litre d'air pesant 1.000, un litre de gaz oxygène pèse 1.1056. C'est là ce qu'on appelle sa *densité* ou sa *pesanteur spécifique*. — Le soufre, le charbon, et même le fer et les autres métaux, chauffés et plongés dans l'oxygène, y brûlent avec des flammes éblouissantes. Un fil de fer chauffé au rouge à un de ses bouts et plongé dans une cloche d'oxygène fournit un magnifique spectacle de combustion. — Plusieurs métaux, par exemple le magnésium, brûlent ainsi aux dépens de l'oxygène de l'air, quand ils sont chauffés au rouge, et se convertissent en oxydes. — La lumière produite ainsi par la combustion d'un fil de magnésium est extrêmement intense, et permet de produire des images photographiques pendant la nuit.

On conçoit qu'un corps possédant les propriétés de l'oxygène doit être actif dans presque toutes les opérations photographiques ou chimiques.

M. H. Deville a pu dans ces derniers temps obtenir l'oxygène à 1 gram. le mètre cube. Ce procédé consiste à chauffer l'acide sulfurique concentré, qui se décom-

pose en acide sulfureux, en eau et en oxygène. En supposant l'acide sulfureux perdu, le mètre cube de gaz oxygène ainsi produit ne coûte que 1 franc; mais l'acide sulfureux peut être facilement condensé et peut servir à une foule d'usages.

Dernièrement encore M. Mathey, de Londres, a décomposé à la fois 22 kilogrammes de chlorate de potasse mélangé avec son poids de peroxyde de manganèse. Ce mélange se décompose beaucoup plus facilement que le chlorate seul.

Quand on soumet l'eau à l'action de l'électricité, elle est décomposée en oxygène et en hydrogène. Mais l'oxygène qui se produit dans ces circonstances est différent de l'oxygène ordinaire. Il a une odeur particulière et agit très vivement sur les corps, il oxyde même l'argent à la température ordinaire. On a donné au gaz ainsi produit le nom d'*ozone*. Il se produit dans une foule de circonstances, surtout pendant l'oxydation du phosphore dans l'air humide, pendant l'oxydation des corps organiques, et par l'action de l'étincelle électrique sur l'oxygène. La chaleur détruit ces propriétés exaltées, et le ramène à l'état d'oxygène ordinaire. On obtient beaucoup d'ozone en faisant tomber peu à peu des cristaux de permanganate de potasse dans de l'acide sulfurique concentré. On sent l'odeur de l'ozone après les violents orages. — Il a pour caractère distinctif de bleuir le papier amidonné imprégné d'iodure de potassium, ce que l'oxygène ordinaire ne fait pas.

HYDROGÈNE.

L'hydrogène est un gaz permanent comme l'oxygène, incolore, inodore, insoluble dans l'eau. Le plus souvent il a une odeur désagréable provenant d'un peu de carbure d'hydrogène qui s'y trouve mélangé. Il a besoin alors d'être purifié, ce qui s'obtient en le faisant passer dans des solutions de plomb, d'argent ou de mercure.

On produit l'hydrogène en dirigeant de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge; le fer s'unit alors à l'oxygène de l'eau pour former de l'oxyde de fer, et l'hydrogène devenu libre est recueilli à l'état de gaz. On l'obtient plus commodément en plaçant quelques morceaux de zinc ou de fer sous l'eau du flacon *a*

Fig. 19.

(fig. 19), et versant un peu d'acide sulfurique ou chlorhydrique par l'entonnoir *b*. — Dans ces circonstances

le zinc décompose l'eau et forme de l'oxyde de zinc, qui s'unit à l'acide sulfurique pour former du sulfate de zinc :

$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn} + \underset{\text{Ac. sulfurique.}}{HO, SO^3} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{ZnO\ SO^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H}$$

Avec l'acide chlorhydrique la réaction est plus simple :

$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{ZnCl} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H}$$

C'est en se rendant compte de ces réactions élémentaires qu'on parvient à comprendre ce qui se passe dans les opérations plus compliquées de la photographie.

L'hydrogène s'enflamme et brûle avec la plus grande facilité. Si on allume un jet de ce gaz et qu'on tienne au-dessus de la petite flamme un vase de verre froid, on voit s'y condenser de la vapeur d'eau, car ce gaz en brûlant, de même que le charbon, le soufre, etc., se combine avec l'oxygène. — Un mélange d'hydrogène et d'oxygène (ou d'air) détonne avec une grande violence. — Comme l'hydrogène est 14 ½ fois plus léger que l'air, on s'en est servi pour gonfler les aérostats. Au moment où il se produit, c'est-à-dire à *l'état naissant*, ou à la chaleur rouge, l'hydrogène agit énergiquement comme corps réducteur, en s'emparant de l'oxygène (ou réduisant) d'un grand nombre

de composés. — Si on touche avec un morceau de zinc une plaque daguerrienne *venue au mercure* et plongée dans de l'eau acidulée, l'iodure d'argent est immédiatement réduit au point de contact sous l'influence de l'hydrogène produit, et l'image est fixée. Cette expérience est due à MM. Barreswil et Davanne. Il paraît que l'hydrogène obtenu de la décomposition de l'eau par la pile a des propriétés exaltées analogues à celles de l'ozone. — Ces différentes natures que revêt un même corps s'appellent états *allotropiques* (de deux mots grecs qui signifient de nature différente). Ces états paraissent coïncider avec un changement moléculaire, ainsi l'ozone est quatre fois plus dense que l'oxygène ordinaire.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux composés : l'eau HO, et l'eau oxygénée HO^2.

Eau, HO. — L'eau est formée d'un volume (litre) d'oxygène pesant 8, et de deux volumes (litres) d'hydrogène pesant ensemble 1. — L'eau naturelle contient le plus souvent beaucoup de sels en dissolution, pour l'avoir pure on la distille; cette opération a lieu en grand dans un alambic muni d'un serpentin qui plonge dans un vase d'eau froide, dont le contenu est constamment renouvelé, pour condenser la vapeur. — C'est une perte de temps que de vouloir faire cette opération en petit, au moyen de cornues ou de fioles tubulées, etc. Si on n'a pas d'alambic, on doit acheter son eau distillée des fabricants de produits chimiques. La nature des sels que l'eau renferme dépend de celle

du terrain sur lequel elle coule. Le plus souvent, on y rencontre des chlorures, des sulfates, du carbonate de chaux dissout à la faveur de l'acide carbonique, de la magnésie, des alcalis et de la matière organique. Les substances minérales n'existent toutefois qu'en fort petite quantité, et leur influence n'est pas très fâcheuse en faisant les bains photographiques. L'eau de la mer et des lacs salés, qui contiennent une forte proportion de sels, et surtout de *chlorures* qui précipitent l'argent, ne pourrait certainement pas servir. Mais l'eau de pompe, l'eau de rivière et surtout l'eau de pluie, ne nuisent pas au bain de nitrate d'argent, si elles ne contiennent pas trop de matières organiques. Quand l'eau contient de la matière organique, le nitrate d'argent qu'on y verse fait noircir le liquide sous l'influence de la lumière. — A la campagne, où on ne peut pas se procurer de l'eau distillée, on peut purifier notablement l'eau de source en ajoutant à chaque litre environ 50 gouttes de la solution de nitrate d'argent (bain de nitrate), exposant le tout aux rayons solaires pendant quelques heures. Au bout de douze heures environ, la matière organique, le chlore, le carbonate de chaux, sont déposés au fond du flacon (1). — Il

(1) Cette expérience est due à M. Hardwich. En se gelant, l'eau perd ses sels et la glace produite est assez pure, mais la glace des étangs peut renfermer de la matière organique en proportion notable. L'eau distillée même n'en est pas toujours exempte. A Paris on vend souvent l'eau distillée provenant de la condensation de la vapeur des machines; cette eau est quelquefois assez impure.

faut toujours mieux se servir, en photographie, d'eau distillée quand on peut se la procurer.

Eau oxygénée, HO^2. — L'eau oxygénée, ou *bioxyde d'hydrogène*, contient un équivalent d'oxygène de plus que l'eau ordinaire. C'est un composé fort curieux contenant 85.71 pour cent d'oxygène. — Elle a été obtenue pour la première fois par Thénard, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le *bioxyde de barium* :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

Bioxyde de barium. Acide chlorhydrique. Chlorure de barium. Eau oxygénée.

Mais comme le chlorure de barium formé reste dissout, il faut le séparer par le nitrate d'argent et l'acide sulfurique employés successivement, opération très longue et très délicate. — On obtient facilement et en grandes quantités de l'eau oxygénée, en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers de l'eau tenant en suspension le *bioxyde de barium* :

$$BaO^2 + CO^2 + HO = BaO, CO^2 + HO^2$$

Bioxyde de barium. Acide carbonique. Eau. Carbonate de baryte. bioxyde d'hydrogène.

Le carbonate de baryte est insoluble.

L'eau oxygénée se décompose d'une manière très remarquable par le seul contact (1) de plusieurs métaux

(1) *La force catalytique*, ou Études sur les phénomènes de contact, par le docteur Phipson (mémoire couronné par la Société Hollandaise des sciences. Harlem, 1858.

et notamment du platine, et de certains oxydes métalliques, tels que l'oxyde de manganèse; il se forme alors de l'eau et de l'oxygène. On s'en sert quelquefois en solution étendue pour restaurer les vieux tableaux noircis par le temps. C'est en oxydant le sulfure de plomb noir, et le transformant en sulfate de plomb qui est blanc, qu'elle produit ce résultat.

AZOTE.

L'azote est un gaz permanent, inodore, incolore et sans goût. Il éteint les corps en combustion, et ne prend pas feu comme l'hydrogène. Sa densité est 0.972, l'air étant 1.000. Il est fort peu soluble. Il forme les $^4/_5$ environ de l'air atmosphérique. — On prépare l'azote en laissant au contact de l'air un morceau de phosphore, qui absorbe l'oxygène pour passer à l'état d'acide phosphorique et laisse l'azote. L'acide phosphorique produit se dissout dans l'eau. Si on allume le phosphore avant de le plonger dans la cloche contenant l'air, l'oxygène est absorbé très rapidement. — On obtient encore l'azote en chauffant l'azotite d'ammoniaque dans l'appareil fig. 8. — L'azote forme plusieurs combinaisons avec l'oxygène.

Air atmosphérique. — L'air atmosphérique n'est pas une combinaison, mais un *mélange* d'oxygène et d'azote : quand il est desséché, il contient en volumes 20 d'oxygène et 80 d'azote pour 100 volumes

d'air. Mais l'atmosphère contient environ $^4/_{10000}$ d'acide carbonique et une certaine quantité de vapeur d'eau, variables suivant la localité et la saison. — La respiration des animaux verse constamment de l'acide carbonique dans l'air, ce qu'on prouve facilement en soufflant à travers un tube de verre dans de l'eau de chaux, qui se trouble bientôt par la formation de *carbonate de chaux*. Mais les plantes absorbent l'acide carbonique, et, pendant le jour, elles dégagent constamment de l'oxygène dans l'air. — Une atmosphère humide est favorable à la production des images photographiques. Quand un papier sensible a séjourné pendant longtemps dans de l'air parfaitement sec, on ne peut pas obtenir de bonnes épreuves sur ce papier avant qu'il n'ait absorbé une certaine quantité d'humidité. Dans les endroits ombragés, chauds et humides, l'air contient souvent de la matière organique en suspension ; c'est ce qui constitue les *miasmes* (malaria, etc.), quand ces corpuscules organiques sont dans un état de putréfaction. En présence d'un air ainsi vicié, l'acide sulfurique pur et concentré (qui est blanc) noircit graduellement à sa surface ; et en faisant passer de l'air à travers une solution de *permanganate de potasse* faible (solution couleur de rose), la matière organique détruit le permanganate et la solution blanchit d'autant plus vite qu'il y a plus de matière organique dans l'air. C'est ainsi que M. Angus Smith a déterminé récemment la pureté relative de l'atmosphère dans différentes parties de l'Europe et de l'An-

gleterre. — Une certaine quantité d'air pris dans les villes décolore toujours plus de permanganate que la même quantité provenant de la campagne. — Dans les chambres habitées, surtout dans les hôpitaux, les casernes, les banques, etc., l'air contient beaucoup d'acide carbonique, et si dans ces grands édifices, occupés par beaucoup de personnes, on n'adopte pas des moyens énergiques de ventilation, l'air qu'on respire agit comme poison sur la constitution (1). — Dans les endroits où l'on s'éclaire au gaz l'air contient, outre l'acide carbonique, souvent de l'acide sulfhydrique et des carbures d'hydrogène échappés à la combustion, corps qui agissent d'une manière fâcheuse sur la santé, et altèrent également les épreuves photographiques.

L'air qui, vu en petite quantité, est parfaitement transparent et incolore, nous paraît d'un bleu superbe quand on le regarde en masse. C'est ainsi d'ailleurs qu'on a expliqué la couleur bleue du ciel pendant le beau temps.

Protoxyde d'azote, AzO. — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore qu'on obtient en chauffant l'azotate d'ammoniaque dans un appareil analogue à celui de la fig. 8. — On l'a appelé *gaz hilariant*, parce qu'il fait rire les personnes qui le respirent. Par sa propriété d'entretenir la combustion, il ressemble

(1) La phthisie pulmonaire en est le résulat le plus déplorable et le plus fréquent.

beaucoup à l'oxygène. Il agit sur l'économie comme le chloroforme ou l'éther produisant l'anesthésie (insensibilité, etc.), mais lorsqu'on le respire il paralyse bientôt les muscles de la bouche, qui abandonne par conséquent le tube d'aspiration. De là l'état de stupeur produit est de très courte durée et suivi d'un état de gaieté extraordinaire, qui peut durer pendant deux minutes. En revenant à elle, la personne qui a fait cette expérience ne se rappelle plus que vaguement ce qui s'est passé.

Deutoxyde d'azote, $Az\,O^2$. — Gaz incolore, qu'on obtient facilement dans l'appareil fig. 9, en versant de l'acide azotique sur du cuivre ou de l'argent. Il est fort peu soluble dans l'eau. Au contact de l'air il forme, en s'unissant avec un autre équivalent d'oxygène, un gaz rouge brun, $Az\,O^3$, qui est généralement mêlé avec $Az\,O^4$; ce mélange constitue les *vapeurs rutilantes* qui se dégagent quand on dissout l'argent ou le cuivre dans l'acide nitrique (azotique). — Ces vapeurs sont très dangereuses à respirer. — Il colore les solutions des sels de protoxyde de fer en brun foncé.

Acide azoteux, $Az\,O^3$. — Presque inconnu à l'état de liberté, en combinaison avec les bases il forme les azotites. C'est un gaz rouge-brun; en contact avec de l'air ou de l'eau, il s'oxyde davantage pour former $Az\,O^4$.

Acide hypoazotique, $Az\,O^4$. — On l'obtient en soumettant à la chaleur rouge l'azotate de plomb

sec, dans une cornue de grès, et en condensant le produit dans un tube en U refroidi. — Il forme un liquide très-volatil, blanc à froid, jaune-paille lorsqu'on le chauffe un peu, rouge-orange à une température plus élevée. Sa vapeur est rouge foncé. C'est un acide fort intéressant pour les photographes. Il se produit en abondance dans les vapeurs rutilantes qui se dégagent lorsqu'on dissout l'argent dans l'acide azotique. De plus, il possède la propriété de remplacer l'hydrogène dans certains composés organiques ; le *coton-poudre* est un de ces composés où une certaine quantité d'hydrogène est remplacée par de l'acide hypoazotique. — La coloration jaune de l'acide azotique concentré, qui a été exposé à la lumière, paraît due à la présence de l'acide hypoazotique. — Ce mélange sert pour la gravure à l'eau-forte. En contact avec les bases, $Az\,O^4$ se dédouble en $Az\,O^3$ et $Az\,O^5$ formant un azotite et un azotate : $2\,Az\,O^4 = Az\,O^3 + Az\,O^5$. — Ainsi il ne peut pas former de sels. — C'est un oxydant énergique.

Acide azotique, $Az\,O^5, H\,O$. — Cet acide important, auquel on donne aussi le nom d'acide nitrique, n'est pas connu à l'état anhydre (sans eau) ; quand il est le plus concentré possible, il contient un équivalent d'eau. — C'est un liquide blanc, fumant à l'air, très-corrosif et vénéneux. Il colore la peau en jaune, et sert quelquefois à teindre en jaune la soie, les plumes, etc. Il détruit la couleur bleue de l'indigo. On prépare l'acide azotique monohydraté $Az\,O^5, H\,O$, en décom-

posant six parties d'azotate de potasse (salpêtre) ou d'azotate de soude avec quatre parties d'acide sulfurique ordinaire et chauffant légèrement. L'opération se fait dans une cornue de verre munie d'un récipient (fig. 10) plongeant dans de l'eau froide. On remarquera

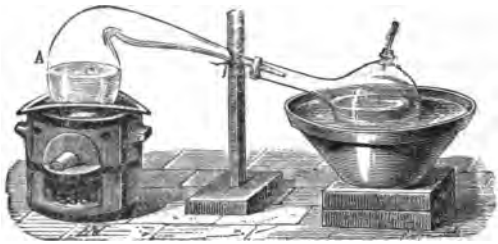

Fig. 10.

que dans cet appareil il n'y a pas de bouchons, car l'acide azotique les détruit facilement. L'acide qui ne contient qu'*un* équivalent d'eau fume à l'air. L'acide nitrique du commerce contient ordinairement quatre équivalents d'eau ; il est donc moins concentré ; mais il est en général assez pur pour l'usage de la photographie. Pour l'avoir absolument pur, il faut le distiller dans une cornue, mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation, et recueillant seulement comme pur l'acide qui passe ensuite. Pour dissoudre les métaux, l'acide du commerce est généralement assez pur. Mais il contient quelquefois de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. Lorsqu'on emploie un tel acide pour faire du nitrate d'argent, on peut,

d'après M. Barreswil, ajouter d'abord un peu de solution de nitrate et laisser déposer; on se sert alors de l'acide clair pour dissoudre l'argent. Sans cette précaution, l'azotate d'argent produit contiendrait du chlorure et donnerait des solutions troubles. Nous avons dit que le degré de concentration de l'acide nitrique varie dans les différents échantillons commerciaux. On détermine ce degré au moyen d'un *aréomètre* (1).

(1) On se sert souvent de petits instruments flottants appelés *aréomètres*, pour connaître la densité des acides, de l'alcool et d'autres liquides et de là leur composition. Ce sont des tubes de verre gradués, terminés par un renflement au-dessous duquel se trouve un petit espace contenant du mercure, dont le poids les fait enfoncer dans le liquide à essayer, fig. 11. Un tel instrument plonge plus ou moins dans le liquide suivant la densité de celui-ci, et donne des déterminations suffisamment exactes pour toutes les opérations de la photographie. On se sert le plus souvent de l'aréomètre de Baumé. Il y en a deux : l'un pour les liquides (acides, sels, etc.,) plus lourds que l'eau ; l'autre pour les liquides plus légers que l'eau (alcool, etc.). Je donnerai à la fin de ce volume une série de tableaux, indiquant d'une part le point d'affleurement (le *degré*) que prend l'aréomètre de Baumé quand il est plongé dans les différents liquides employés en photographie, et d'autre part la *densité* des liquides qui correspond à ce degré ; enfin des tableaux montrant le rapport existant entre la *densité* de ces liquides et leur composition centésimale. On trouvera ces tableaux fort utiles dans la pratique.

Fig. 11.

Ammoniac (gaz), $Az\,H^3$. — L'azote se combine aussi avec l'hydrogène pour former l'ammoniaque. Ce composé est gazeux et extrêmement soluble dans l'eau, son odeur est vive et pénétrante. Sa dissolution dans l'eau agit comme les alcalis (potasse, soude) ; de là on lui a donné le nom d'ammoniaque ou *alcali volatil*. Il forme des sels avec les acides, et sa combinaison avec 1 équivalent d'eau $Az\,H^3$, HO, fonctionne tout à fait comme la potasse ou la soude. Nous l'étudierons plus tard dans la partie organique. Le gaz ammoniac $Az\,H^3$ s'obtient en chauffant le *sel ammoniac* (chlorure d'ammonium) avec son poids de chaux vive. *Un* litre d'eau peut dissoudre 670 litres de gaz ammoniac. Cette solution s'appelle *ammoniaque liquide*.

PHOSPHORE.

Le phosphore, comme l'azote, forme des combinaisons avec l'oxygène et avec l'hydrogène ; il ressemble encore davantage à l'arsenic, que nous étudierons ensuite. — Le phosphore est un métalloïde blanc, translucide, ayant une grande affinité pour l'oxygène, d'où il est assez vénéneux ; aussi il peut prendre feu spontanément à la température ordinaire, si on le laisse exposé à l'air. On le *manie toujours sous l'eau*, et on doit éviter qu'il ne s'en introduise sous les ongles. Exposé à l'air, il émet des vapeurs blanches contenant de l'acide phosphoreux ; ces vapeurs réduisent facilement les sels d'argent, aussi en a-t-on fait

quelques essais photographiques. — Pour obtenir ces vapeurs, on peut aussi se servir d'une dissolution de phosphore dans l'huile d'olive. — La lumière a une action remarquable sur le phosphore, partout où elle l'atteint il se colore en rouge. Aussi le docteur Draper a-t-il obtenu des images photographiques sur des plaques minces de phosphore. — Quand le phosphore s'oxyde à l'air, étant plongé à moitié dans l'eau, il se produit beaucoup d'*ozone*. Le phosphore est soluble dans le sulfure de carbone, les huiles et un peu dans l'éther. On a pu ainsi l'obtenir cristallisé. — Il luit dans l'obscurité.

Le *phosphore rouge* ou *amorphe* est un état allotropique du phosphore. On l'obtient en soumettant pendant plusieurs heures le phosphore ordinaire à une température voisine de son point d'ébullition, dans des vases à l'abri de l'air. Il se forme aussi par l'action de la lumière, comme nous venons de voir. Le phosphore rouge est beaucoup moins dangereux que le phosphore ordinaire, tout en restant chimiquement le même. Il est opaque, ne s'enflamme plus à l'air à la température ordinaire, est insoluble dans le sulfure de carbone, etc.

On extrait le phosphore (qui entre dans la composition des allumettes) des os, qui sont un mélange de phosphate et de carbonate de chaux. — L'alchimiste Brandt l'a extrait pour la première fois de l'urine.

Phosphore et Oxygène. — Le phosphore forme avec l'oxygène un oxyde jaune et un oxyde rouge, dont

on ne connaît pas exactement la composition, mais l'un et l'autre sont probablement $Ph^2 O$ sous deux états différents. — Ensuite, en prenant plus d'oxygène il forme l'*acide hypophosphoreux* Ph O, qu'on obtient en faisant bouillir le sulfure de barium avec le phosphore. — Nous avons ensuite l'*acide phosphoreux* $Ph O^3$, et l'*acide phosphorique* $Ph O^5$.

Quand le phosphore brûle dans l'air sec, il forme l'acide phosphorique anhydre. Dans l'eau cet acide s'hydrate en formant trois degrés d'hydratation : $Ph O^5 HO$, $Ph O^5 2 HO$, et $Ph O^5 3 HO$. — Le premier s'appelle acide *métaphosphorique*, il s'obtient en calcinant fortement l'acide phosphorique ordinaire. Il *coagule l'albumine* et précipite les sels d'argent et les sels de baryte en *blanc*. Le second s'appelle acide *pyrophosphorique*, il s'obtient en calcinant le phosphate de soude ordinaire, puis en précipitant le sel par l'acétate de plomb. Le précipité décomposé par l'acide sulfhydrique donne ce second acide. Il ne *précipite pas les sels de baryte et ne coagule pas l'albumine*. Ses sels à base de potasse et de soude précipitent les sels d'argent en *blanc*. Le troisième est *l'acide phosphorique ordinaire*, il ne *coagule pas l'albumine*, et ses sels de potasse et de soude donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité *jaune*. On l'obtient en oxydant le phosphore avec l'acide azotique et chauffant doucement.

Phosphore et Hydrogène. — Le phosphore se combine en plusieurs proportions avec l'hydrogène,

une de ces combinaisons, Ph H^3, est gazeuse et correspond à l'ammoniaque. Le second, Ph H^2, est liquide et s'enflamme en contact avec l'air. On appelle ces composés *phosphure d'hydrogène*. Un troisième phosphure d'hydrogène Ph^2 H enfin est jaune et solide.

Quand on jette du phosphure de calcium dans de l'eau, le gaz Ph H^3 se dégage, mais comme il est imprégné de la vapeur de Ph H^2, il s'enflamme à mesure qu'il se produit.

ARSENIC.

Métalloïde ayant l'aspect gris métallique, mais se ternissant à l'air; volatil et donnant alors une forte odeur d'ail, c'est là même un caractère distinctif. Il forme des combinaisons avec l'oxygène et l'hydrogène. *L'acide arsénieux* Ar O^3 et *l'acide arsénique* Ar O^5 sont des poisons violents. La poudre noire appelée *mort aux mouches* est de l'arsenic impur. — L'arsenic prend feu dans le chlore; c'est un exemple de *combustion* sans la présence de l'oxygène; le *chlorure d'arsenic* ainsi formé Ar Cl^3, et le brômure d'arsenic Ar Br^3 qui lui correspond, sont des liquides très volatils, qui se décomposent par le seul contact de l'eau. L'iodure d'arsenic a été proposé pour préparer le collodion sensible ainsi que le brômure d'arsenic, pour augmenter l'intensité de l'image. On obtient une solution de brômure propre à cet usage en réduisant l'arsenic pur en poudre fine qu'on place

dans une fiole bien sèche avec de l'alcool d'une densité de 0.805, on fait ensuite tomber goutte à goutte du brôme dans ce liquide et la combinaison s'effectue aisément; l'arsenic doit toujours être en excès. Au-dessous de + 20° C le brômure d'arsenic est solide. Sa formule est $Ar\ Br^5$. Il est soluble dans l'éther et forme une combinaison avec ce corps. L'iodure d'arsenic produit en mettant 5 parties d'iode en contact avec 1 partie d'arsenic et 100 parties d'eau, n'agit pas sur l'éther; il est soluble dans une grande quantité d'eau, tandis qu'une petite quantité le décompose. Il cristallise par l'évaporation. — L'arsenic forme 3 composés avec le soufre : le *réalgar* $Ar\ S^2$ qui est rouge, l'acide sulfarsénieux ou *orpiment* $Ar\ S^3$ qui est jaune, et l'acide sulfarsénique $Ar\ S^5$ jaune pâle. — Les deux premiers sont quelquefois employés en peinture, mais ils noircissent les couleurs blanches à base de plomb. Ils se trouvent tout formés dans la nature. Le réalgar, qu'on obtient artificiellement en fondant ensemble le soufre et un excès d'arsenic, est employé par les artificiers pour faire les feux dits des Chinois, et qui répandent une lumière blanche éclatante; on s'en est servi également pour obtenir des photographies pendant la nuit, mais il faut se rappeler que les vapeurs d'acide arsénieux qui se produisent pendant la combustion de ce corps peuvent être mortelles. — Il vaut mieux alors le mêler avec du nitre. On prétend que la flamme donnée, en brûlant, par un mélange de nitre 24 parties, fleurs

de soufre 7, et réalgar 2, contient beaucoup de rayons actiniques.

On peut également employer le mélange suivant :

Salpêtre,	3 kilog.
Soufre,	1 —
Sulfure d'arsenic rouge,	400 gr.
Sulfure d'antimoine,	200 —

Lorsque le modèle est en place, on met 200 grammes environ de cette poudre dans une lanterne à réflecteur munie d'un tuyau de dégagement pour porter les vapeurs nuisibles au dehors. La combustion des 200 grammes dure 10 à 15 secondes. Le produit de la combustion est vénéneux.

CARBONE.

Le carbone existe sous trois états : cristallisé sous forme de *diamant*, en lamelles à éclat métallique formant alors le *graphite* ou *plombagine*, enfin amorphe à l'état de *charbon de bois*, *houille*, *anthracite*, *suie*, *charbon animal*, etc. — Tous ces corps chauffés à l'air y brûlent, en donnant soit de l'oxyde de carbone, soit de l'acide carbonique. — Le carbone, sous quelqu'état qu'on l'examine, est insoluble dans l'eau et dans tous les autres liquides connus, il est de plus infusible au feu le plus violent. Chauffé avec l'acide nitrique il est oxydé, et il se dégage de l'acide carbonique et des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique. Chauffé avec de l'acide sulfurique il est

de l'acide *carbonique*,
st réduit à l'état d'*acide*
position de tous les êtres
ssède deux propriétés
les matières colorantes
— Il absorbe ainsi une
iaque gazeux et d'acide
on de bois qui condense
n animal qui précipite
tes. Ces deux charbons
olution dans l'iodure de
e de plomb et beaucoup
récipités plus ou moins
rbon animal qu'on pré-
voir les *épreuves* dites
n calcinant en vase clos
coup de phosphate de
faisant digérer avec de
le lavant *complètement*.
bain de nitrate, devenu
matière organique. —
orhydrique non extrait
de l'argent et affaiblirait
bone se combine avec
e carbone C O, gaz plus
avec une flamme bleue.
r de l'acide carbonique
avons l'acide carboni-
'appareil fig. 9, en ver-

sant un acide sur de la craie *(Carbonate de chaux)*.

Ce dernier est aussi un gaz, beaucoup plus lourd que l'air ; il éteint les corps en combustion, ne peut brûler, et asphyxie les animaux. — C'est l'acide carbonique qui fait mousser le champagne et qui, dissout sous pression dans l'eau, forme *l'eau de Seltz*. — Un volume d'eau dissout ainsi, à la pression ordinaire de l'atmosphère, son volume d'acide carbonique ; au moyen de la pression on peut charger l'eau de 5 ou 6 volumes (eau de Seltz, etc.). — L'eau chargée d'acide carbonique dissout le carbonate de chaux ; par l'ébullition CO^2 est chassé et le carbonate de chaux se précipite. — On a liquéfié l'acide carbonique par une forte pression ; ce liquide en se vaporisant occasionne un tel degré de froid, qu'une partie prend l'état solide, il ressemble alors à de la neige. — Avec l'hydrogène, le carbone forme une foule de composés (carbures d'hydrogène) dont l'étude appartient à la chimie organique. — Le proto-carbure d'hydrogène C^2H^4, qu'on appelle *gaz des marais*, parce qu'on l'obtient en remuant la boue au fond de l'eau des étangs, est inflammable et brûle avec une flamme pâle. On le trouve encore dans les mines de houille, et c'est lui qui cause les terribles explosions dans lesquelles succombent souvent les ouvriers mineurs. — Le bicarbure d'hydrogène C^4H^4 (appelé aussi *hydrogène bicarboné)* forme environ treize pour cent du *gaz d'éclairage*. On l'appelle aussi quelquefois *gaz oléfiant*, parce qu'il se combine avec le chlore pour former

une liqueur huileuse, découverte par des chimistes hollandais *(liqueur des Hollandais)*. — La propriété la plus remarquable de ce gaz est d'être lentement absorbé par l'acide sulfurique concentré, et de fournir de l'alcool par la distillation de ce mélange avec de l'eau. Il est étonnant qu'on ne soit pas encore parvenu à utiliser cette curieuse transformation dans l'industrie. — On se rend bien compte de la relation qui existe entre ce gaz et l'alcool en posant les formules suivantes :

$$\underset{\text{Gaz hydrogène bicarboné.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Eau.}}{2HO} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}$$

On prépare le bicarbure d'hydrogène dans les laboratoires, en chauffant dans une cornue une partie d'esprit de vin (alcool) avec trois parties d'acide sulfurique ordinaire ; on chauffe avec précaution et l'on recueille le gaz sous l'eau (comme pour l'oxygène).

Le *gaz d'éclairage* est d'autant meilleur qu'il contient plus de ce gaz bicarbure d'hydrogène et moins d'hydrogène et d'oxyde carbonique. Il contient de 7 à 13 pour cent en volume de bicarbure d'hydrogène et de 56 à 82 pour cent de proto-carbure. — On y rencontre plus ou moins d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote, et de petites quantités d'ammoniac, de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique, d'acide hydrocyanique, et de vapeur de naphte. On sépare autant que possible ces composés étrangers, excepté le naphte qui n'est pas nuisible, et

le sulfure de carbone qui s'y trouve en fort petites quantités. Cela s'effectue en faisant passer le gaz successivement dans de l'acide sulfurique, sur de la chaux et dans de l'eau. — L'acide sulfurique absorbe l'ammoniac, la chaux absorbe l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique. On emploie quelquefois l'oxyde hydraté de fer pour absorber l'hydrogène sulfuré.

BORE.

Le bore ressemble beaucoup au carbone : comme ce dernier il peut exister sous 3 formes distinctes, *diamant* de bore, bore *graphitoïde* et bore *amorphe*. Les deux premières formes ont été obtenues dans ces derniers temps par MM. H. Deville et Woehler. Le bore est le radical de l'acide borique ; ce dernier combiné à la soude forme le borax (biborate de soude). — L'acide borique $Bo\,O^3$ forme des cristaux blancs, solubles dans une grande quantité d'eau. Il se trouve dans les eaux chaudes de la Toscane, et à l'état de borax en Chine et au Pérou, associé au borate de chaux, etc.

SILICIUM.

Ce corps ressemble au carbone et au bore. Comme eux il a une grande affinité pour l'oxygène. On obtient de beaux cristaux de silicium à aspect métallique, en projetant dans un creuset chauffé au rouge

un mélange formé de 300 parties de fluorure double de silicium et de potassium, 400 parties de zinc en grenailles, et 80 parties de sodium coupé en petits morceaux. Il se produit une réaction vive ; on la conduit aussi rapidement que possible, puis, lorsque la masse est liquéfiée, on retire le creuset du feu. Après refroidissement, on trouve un culot de zinc traversé par des aiguilles de silicium cristallisé. On l'isole à l'aide de l'acide chlorhydrique, qui dissout le zinc sans attaquer le silicium. — Avec l'oxygène, le silicium forme l'acide silicique $Si\,O^2$ (autrefois on l'a formulé $Si\,O^3$, parce qu'on ne connaissait pas bien l'équivalent du silicium). L'acide silicique est la plus abondante de toutes les substances minérales, il forme au moins les 2/3 de toute la croûte solide du globe. On le trouve à l'état de *sable*, *quartz*, *agate*, *pierre meulière*, *pierre à fusil*, *tripoli*, *etc.*, *etc.*, et en combinaison avec les bases dans presque toutes les roches qui hérissent la surface du globe. — Il se produit en grande quantité aux geysers de l'Islande. L'acide silicique *anhydre* est blanc, insipide, inodore et infusible au feu de forge. On l'appelle quelquefois *silice* ; il est également insoluble dans tous les acides, excepté l'acide hydrofluorique; toutefois, si on le laisse digérer longtemps avec l'acide sulfurique concentré, une petite quantité se dissout. Le *tripoli* est de la silice terreuse en grains très fins. — La silice *hydratée* est au contraire soluble dans l'eau et dans les acides. On obtient l'acide silicique hydraté en fondant du sable

fin avec 4 fois son poids de carbonate de soude. Il se forme ainsi un silicate de soude, qui est soluble (quoique lentement) dans l'eau, et qui se dissout assez bien dans les acides. En évaporant cette solution acidulée, on obtient la silice hydratée sous forme de gelée, et si on pousse l'évaporation jusqu'*à sec*, la silice perd son eau et devient insoluble de nouveau. — M. Winckler a montré récemment que la silice gélatineuse est soluble dans de l'alcool chargé d'acide chlorhydrique. En mélangeant un volume d'acide chlorhydrique concentré avec 4 volumes d'alcool, et ajoutant à la liqueur du ciment de Portland (silicate de chaux et d'alumine artificiel) par petites portions et en poudre très fine, de manière à neutraliser environ la moitié de l'acide chlorhydrique, on obtient une solution claire, facile à filtrer, qui contient une grande quantité de silice. Cette solution peut se conserver, mais elle contient aussi de l'alumine et du fer provenant du ciment employé (1).

En 1861, M. Eug. Garnéri a publié une note sur son *Collodion minéral* où la *silice hydratée* remplace la pyroxyline. — Il est ainsi parvenu à emprisonner la matière sensible (iodure d'argent), non pas dans une couche de matière organique altérable (pyroxyline), mais dans une couche très mince de *silice*, une des matières les plus inaltérables qu'on connaisse. — A une solution convenablement diluée de silicate de

(1) Voy. *Répertoire de Chimie appliquée*, 1859 (novembre), p. 475.

potasse ou de soude, on ajoute de l'acide hydrofluosilicique (voyez plus loin la description de cet acide) dilué, et en quantité suffisante pour neutraliser complètement la liqueur au papier réactif, ou de manière à lui laisser une réaction alcaline faible. Il se produit un précipité d'hydrofluosilicate alcalin qui nage dans la liqueur, laquelle n'est plus à ce moment qu'une solution aqueuse de silice, se maintenant parfaitement fluide pendant plusieurs minutes, pourvu que le silicate alcalin ait été dissout dans une quantité d'eau suffisante. A cette liqueur on ajoute quelques centièmes de l'iodure soluble qu'on préfère, on agite afin que la solution se fasse rapidement et on jette le liquide sur un bon filtre. La solution filtrée est une solution aqueuse iodurée de silice, on en couvre les glaces à peu près comme pour le collodion. Aussitôt que par l'évaporation le liquide a pris, sur la glace, la consistance d'une gelée, on peut la sensibiliser, etc. M. Garnéri prétend qu'une glace ainsi préparée et séchée peut être conservée dans l'obscurité, toujours prête à recevoir l'image. — Il est plus simple d'ajouter de l'acide iodhydrique à une solution de silicate de potasse pour obtenir une pareille liqueur siliceuse iodurée.

Il est bon de rappeler à cette occasion que M. Graham, au moyen de son appareil dialytique (fig. 1), a obtenu de la silice liquide. En effet, en plaçant dans le tube une solution de silicate de soude dans l'acide chlorhydrique, on remarque que du chlorure de

sodium passe dans l'eau extérieure, et au bout de 2 ou 3 semaines, on a dans le tube une solution qui ne contient absolument que de la silice hydratée.

L'emploi de la gelée siliceuse en photographie, pour remplacer le collodion, n'a pas encore été suffisamment expérimenté. — M. Barreswil nous dit que la silice pure, en poudre très-légère, peut être utilement employée pour les divers polissages nécessaires en photographie. En combinaison avec la soude, la chaux et l'oxyde de plomb, en diverses proportions, l'acide silicique constitue le *verre*.

Avec l'hydrogène, le silicium forme un gaz SiH^3, qui prend feu à l'air comme le phosphure d'hydrogène correspondant. Le siliciure d'hydrogène se forme quand on traite le siliciure de magnésium par l'acide chlorhydrique. Il a une odeur analogue à celle du phosphore, et se décompose facilement en eau et acide silicique.

SOUFRE.

Le soufre est un métalloïde de couleur jaune, solide, cassant, presque inodore, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble dans le sulfure de carbone, fusible à 110°, volatil à 460°. Le *soufre en canon* est celui qui, après distillation, a été reçu liquide dans des moules coniques. On appelle *fleur de soufre* celui dont la vapeur a été refroidie

brusquement et qui s'est déposé sous forme pulvérulente. — Le soufre est assez abondant dans la nature, il existe en grandes quantités dans les pays volcaniques, par exemple près de l'Etna et du Vésuve, dans les îles Lipari, en Islande, et dans tous les pays on le rencontre en combinaison avec les différents métaux, à l'état de sulfures métalliques. — Le soufre est intéressant pour les photographes depuis qu'on a trouvé qu'il est fort sensible à l'action de la lumière. D'après les expériences de MM. Garnier et Salmon, si on imprégne un papier de soufre, en l'immergeant dans une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, et l'agitant vivement jusqu'à dessiccation, ce papier est sensible à la lumière. Si, lorsqu'il a reçu l'action lumineuse, on l'expose aux émanations mercurielles, on trouve que les parties qui ont reçu l'influence de la lumière sont devenues aptes à se combiner au mercure en produisant un dessin brun-jaunâtre, tandis que le soufre non impressionné reste inerte. La combustion du soufre dans le gaz oxygène donne une flamme qui émet beaucoup de rayons actiniques.

On emploie le soufre dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans celle de la poudre à canon, etc. — Avec l'oxygène il forme plusieurs composés :

Acide sulfureux SO^2. — En brûlant le soufre à l'air, il se convertit en un gaz incolore, suffocant, très-soluble dans l'eau, qui en prend 50 fois son volume. C'est l'acide sulfureux. On l'obtient ordinairement en chauffant du cuivre avec de l'acide sulfu-

rique; il se forme alors du sulfate de cuivre et de l'acide sufureux: ce gaz sert à blanchir la paille (pour chapeaux, etc.) et à désinfecter les tonneaux, on l'obtient pour ces usages en brûlant du soufre à l'air. Il éteint les corps en combustion. C'est ainsi qu'on éteint l'incendie dans une cheminée, en jetant du soufre sur le feu et empêchant ensuite l'accès de l'air. En contact avec les divers acides de l'azote, l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique SO^3.

Acide sulfurique, $S\,O^3$. — Nous avons l'acide sulfurique anhydre $S\,O^3$, l'acide sulfurique de Nordhausen $2\,SO^3 + HO$, et l'acide sulfurique ordinaire $S\,O^3\,H\,O$. — Le premier s'obtient en distillant l'acide de Nordhausen, il est solide, blanc et inerte. Le second s'obtient en distillant le sulfate de fer, il est employé pour dissoudre l'indigo par les teinturiers, etc. Le troisième s'obtient en brûlant le soufre et oxydant l'acide sulfureux produit au moyen de l'acide azoteux. L'opération a lieu dans de grandes *chambres de plomb*. — C'est cet acide $S\,O^3\,H\,O$ qu'on appelle acide sulfurique *monohydraté*, qui sert à préparer l'acide azotique, le coton-poudre, etc. Il contient quelquefois un peu d'arsenic et d'acide azotique. D'après M. Hardwich, *l'huile de vitriol* (acide sulfurique du commerce) est tout aussi bonne pour les usages photographiques que l'acide sulfurique *pur*, qui coûte beaucoup plus cher. Sa pesanteur spécifique doit être 1.84 à la température ordinaire.

Cet acide est blanc, inodore, de consistance oléagi-

neuse, il détruit rapidement la plupart des substances organiques. — Quand on distille l'acide sulfurique dans une cornue de verre, on doit chauffer la cornue latéralement à peu de distance du niveau de l'acide, et non pas au-dessous ; car dans ce dernier cas l'acide bout avec des soubresauts dangereux, et on ne les empêche pas en introduisant des fils de platine pour régulariser l'ébullition. — L'acide sulfurique monohydraté s'unit facilement à une plus grande quantité d'eau, en s'échauffant considérablement. Exposé à l'air humide il peut, suivant Pelouze, absorber jusqu'à 15 fois son poids d'eau. — Voilà pourquoi on l'emploie en chimie pour dessécher les gaz et les corps organiques.

Acide hyposulfureux $S^2 O^2 = S O^2, S$. — Cet acide n'est intéressant, en photographie, qu'en tant qu'il entre dans la composition de *l'hyposulfite de soude*, si fréquemment employé. L'acide hyposulfureux peut être envisagé comme de l'acide sulfurique dans lequel un équivalent d'oxygène est remplacé par un équivalent de soufre. Il ne peut exister à l'état de liberté ; dès qu'on le dégage de ses combinaisons, il se décompose en acide sulfureux et soufre qui se précipite. Quand on fait bouillir un sulfite avec du soufre, on obtient un hyposulfite :

$$\underset{\text{Sulfite de soude.}}{Na\,O, S\,O^2} + \underset{\text{Soufre.}}{S} = \underset{\text{Hyposulfite de soude.}}{Na\,O, S^2\,O^2}$$

Gay Lussac a découvert un autre acide du soufre,

l'*acide hyposulfurique* $S^2 O^5$, en faisant agir l'acide sulfureux sur le peroxyde de manganèse en suspension dans l'eau. — Il y en a encore 3 autres, mais nous ne les étudierons pas ici. — La facilité avec laquelle ils sont décomposés en soufre, acide sulfurique et acide sulfureux, fait croire que ce sont des combinaisons de ces 3 corps en différentes proportions.

Acide sulfhydrique S H. — Avec l'hydrogène le soufre forme l'acide sulfhydrique, qui correspond à l'eau H O, et le bisulfure d'hydrogène $H S^2$, qui correspond à l'eau oxygénée $H O^2$. — Le premier est un gaz incolore, d'une odeur d'œufs pourris, l'eau en dissout trois fois son volume. — Il s'obtient en traitant les sulfures métalliques (sulfure de fer, sulfure de barium, sulfure d'antimoine) par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique :

Fe S	+	H Cl	=	Fe Cl	+	H S
Sulfure de fer.		Ac. chlorhydrique.		Chlorure de fer.		Ac. sulfhydrique.

On se sert de ce gaz pour séparer l'argent et quelques autres métaux de leurs solutions. — Or, comme il est fort nuisible à la santé, il faut s'en garantir, soit à l'aide d'une bonne ventilation, soit à l'aide de l'appareil suivant dont je me sers dans mon laboratoire, fig. 12.

a est un ballon muni de deux tubes, où l'acide sulfhydrique se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine à chaud ; soit par

Fig. 12.

l'action du même acide sur le sulfure de fer à froid; *b* est un flacon contenant de l'eau où le gaz se lave; *c* est le vase contenant la solution métallique que l'on veut précipiter par l'acide sulfhydrique, et *d* est un verre à pied contenant de l'eau ammoniacale, c'est-à-dire, de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque liquide. — L'excès de gaz qui arrive dans le verre *d*, au lieu de se dégager librement, forme du sulfure d'ammonium et l'on ne sent aucune odeur. Le tube *e* est un *tube de sûreté*, on l'emploie souvent en chimie pour éviter les absorptions. En effet, si la pression vient à diminuer dans le ballon *a*, la liqueur des flacons tend à pénétrer rapidement dans le ballon; mais en pareille circonstance, le peu de liquide contenu dans le tube *e* est attiré vivement dans le ballon, et ce

dernier est ainsi mis en communication avec l'air extérieur, de sorte que l'absorption des liquides des flacons n'est plus possible. — Quelquefois on se sert aussi dans le même but d'un tube droit qui passe à travers le bouchon du flacon *b*, et plonge dans l'eau d'une ligne à peu près.

Sulfure de Carbone, CS^2. — C'est un liquide incolore, qui réfracte fortement la lumière (raison pour laquelle on s'en sert dans les prismes de l'appareil de Kirchhoff pour l'analyse spectrale) ; très fluide, très volatil, produisant beaucoup de froid en s'évaporant, *très inflammable.* On le prépare soit en distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite (sulfure de fer natif) et de charbon ; soit en faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge, dans un tube de grès ou de porcelaine. On le trouve dans le commerce à assez bas prix. Il sert à dissoudre la gutta-percha, le caoutchouc, les huiles, etc. — On voit par sa formule qu'il correspond à l'acide carbonique CO^2. — Il y a également un composé gazeux CS (correspondant à l'oxyde de carbone), qui a été analysé par Baudrimont jeune ; il s'en forme toujours dans la préparation du CS^2.

Cyanogène, C^2Az. — Le carbone s'unit indirectement à l'azote pour former le cyanogène, que nous étudierons dans la chimie organique.

SÉLÉNIUM ET TELLURE.

Ces deux métalloïdes ressemblent au soufre par leurs propriétés générales, le tellure se rapproche encore de l'antimoine par quelques propriétés. Ils sont très-rares. On les trouve cependant assez communément dans les laves du Vésuve, après une éruption volcanique (Napoli). Le sélénium y a été souvent pris pour de l'oxyde de fer. — Le tellure accompagne l'or en Transylvanie. — J'ai extrait 0.264 *pour cent* de sélénium et 11 *pour cent* d'arsenic, du soufre des solfatares, près de Naples. Le sélénium est précipité de ses solutions par l'acide sulfureux sous forme de poudre rouge ou rouge rose.

CHLORE.

Ce métalloïde, qui se trouve combiné au sodium dans les vastes dépôts de sel gemme (chlorure de sodium), est un gaz jaune verdâtre, plus lourd que l'air, d'une odeur suffocante, soluble dans l'eau, pouvant être liquéfié par une pression de 4 atmosphères. On le prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, et en chauffant un peu. Voici ce qui se passe :

$$\underset{\text{Peroxyde de manganèse.}}{MnO^2} + \underset{\text{2 éq. d'acide chlorhyd.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure de manganèse.}}{MnCl} + \underset{\text{Eau.}}{HO} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl}$$

Pour étudier ce gaz, on peut le conduire dans un flacon sec sans bouchon, à mesure qu'il se dégage ; il déplace l'air, et comme il est plus lourd que lui, il ne tend pas à sortir du flacon.

Le chlore sert à blanchir les matières organiques colorées ; il détruit presque toutes les couleurs végétales. — Quand on fait passer du chlore dans des solutions alcalines (potasse, soude ou chaux), il se forme des *hypochlorites* de ces bases et en même temps des *chlorures*. Ainsi :

$$2\,CaO, HO + 2\,Cl = (CaO, ClO + CaCl) + 2\,HO$$

Hydrate de chaux.	2 éq. de chlore.	Hypochlorite de chaux.	Chlorure de calcium.	Eau.

Le composé en parenthèses ( ) s'appelle « chlorure de chaux » et s'emploie pour blanchir le linge, etc. Un excès détruit le tissu.

Le corps Cl O est l'acide hypochloreux. Quand on fait bouillir une solution de « chlorure de chaux », l'*hypochlorite* se transforme en *chlorate de chaux* :

$$3\,(CaO, ClO + CaCl) = \underbrace{CaO, ClO^5}_{\text{Chlorate de chaux.}} + 3\,CaCl$$

et si on ajoute alors du chlorure de potassium et qu'on évapore, on obtient du *chlorate de potasse* en cristaux, tandis que le chlorure de calcium reste en solution. C'est ainsi qu'on obtient ordinairement le chlorate de potasse du commerce.

L'acide hypochloreux Cl O, et l'acide chlorique

$Cl\,O^5$, sont les deux composés oxygénés du chlore les plus importants. — Nous avons encore l'acide chloreux $Cl\,O^3$, et l'acide hypochlorique $Cl\,O^4$, composés explosifs et sans usages, et l'acide perchlorique $Cl\,O^7$, qui précipite les sels de potasse concentrés. Si on faisait passer du chlore dans de l'ammoniaque, il se formerait du chlorure d'ammonium et un corps huileux (le *chlorure d'amide*). Ce corps huileux est peut-être la substance la plus dangereuse qu'on connaisse. On risquerait sa vie si l'on essayait d'en mettre en bouteille. Le moindre contact avec quelques corps étrangers le décompose avec une explosion épouvantable.

Acide chlorhydrique, $Cl\,H$. — Le chlore s'unit très-facilement à l'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique. C'est un gaz incolore qui attire l'humidité de l'air et forme des nuages blancs; il est extrêmement soluble dans l'eau, qui en dissout 480 fois son volume. Cette dissolution est l'acide dont on se sert en chimie sous les noms d'acide *hydrochlorique* ou *muriatique*. Pure, cette solution est incolore; si elle est jaune elle renferme un peu de fer (à l'état de chlorure). On le prépare en grand (comme en petit) par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin (chlorure de sodium) :

$$\underset{\text{Sel marin.}}{Na\,Cl} + \underset{\text{Ac. sulfuriq.}}{SO^3, HO} = \underset{\text{Sulfate de soude.}}{Na\,O\,SO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydriq.}}{HCl}$$

C'est ainsi que se prépare le *sulfate de soude*, qu'on

convertit ensuite en *carbonate* (procédé Leblanc) pour les besoins des arts, etc.; tandis que l'acide chlorhydrique est condensé dans des appareils contenant de l'eau.

L'action de la lumière sur un mélange gazeux de chlore et d'hydrogène est fort remarquable : dans l'obscurité les deux gaz ne se combinent point; à la lumière diffuse ils se combinent lentement; et exposés à la lumière directe du soleil ils se combinent *avec explosion*. Le docteur Draper a construit là-dessus un appareil fort ingénieux, pour mesurer l'action chimique de la lumière, chaque jour, d'après la quantité de chlore et d'hydrogène qui se combinent dans un temps donné, sous l'action de la lumière diffuse (1). Le chlore sec gardé à *l'abri de la lumière*, n'agit pas sur les couleurs végétales ; il les détruit dans peu de temps sous l'influence de la lumière. La lumière fait donc entrer le chlore dans un état allotropique (Voy. oxygène).

Eau régale. — On appelle « eau régale » un mélange d'une partie d'acide azotique et deux à quatre parties d'acide chlorhydrique. Ce mélange sert à dissoudre l'or et le platine, pour former les chlorures de ces métaux. C'est un moyen pour avoir du *chlore naissant*, c'est-à-dire dans un état analogue à l'*ozone*. L'acide azotique oxyde l'hydrogène de l'acide chlorhy-

(1) J'ai découvert depuis un moyen plus facile que je ferai connaître par la suite. (Voy. *Molybdène*).

drique, pour former de l'eau, tandis que le métal en présence s'empare du chlore naissant; il se dégage toujours des vapeurs rutilantes, parce que l'acide azotique n'est que partiellement réduit.

Chlorures de carbone, de phosphore et de soufre.— Avec le carbone, le chlore forme indirectement deux chlorures C Cl et C^2 Cl^3; le premier (protochlorure de carbone) se produit par l'action prolongée du chlore humide sur l'alcool exposé à la lumière; le second (sesquichlorure de carbone) se forme de même, quand le chlore agit sur l'éther ou sur le gaz oléfiant, sous l'influence de la lumière. Ce sont des liquides incolores, le second peut cristalliser. — C'est par l'action de l'électricité sur ces chlorures de carbone, que Despretz assure avoir obtenu de petits diamants (carbone cristallisé).

Si l'on fait passer un courant de chlore sec sur du phosphore, ce dernier s'enflamme, et si le phosphore est en excès, il se forme le protochlorure Ph Cl^3, liquide incolore, fumant à l'air, se décomposant dans l'eau en acide phosphoreux Ph O^3 et acide chlorhydrique. — Quand au contraire le chlore est en excès, c'est le perchlorure (Ph Cl^5) qui se forme (correspondant à l'acide phosphorique Ph O^5); il s'obtient aussi quand on fait passer du chlore dans le protochlorure. Ce perchlorure est solide et volatil; mis en contact avec l'eau, il est décomposé en acide phosphorique et acide chlorhydrique. On emploie souvent ce perchlorure dans les recherches de chimie organique, il a

permis d'obtenir plusieurs acides organiques anhydres. — Voici sa décomposition dans l'eau :

$$Ph\,Cl^5 + 5\,HO = Ph\,O^5 + 5\,H\,Cl.$$

L'action du chlore sur le *soufre* est semblable à ce qu'on vient de voir : il se forme un protochlorure jaune S Cl, si le soufre est en excès, et un bichlorure rouge-orangé, si c'est le chlore qui domine. Ils décomposent l'eau, l'alcool et l'éther, et absorbent le gaz ammoniac.

BROME.

Métalloïde liquide, rouge-brun, très-volatil, d'une odeur insupportable et nuisible ; fumant à l'air ; une partie se dissout dans 23 parties d'eau : plus soluble dans l'alcool et l'éther ; pesanteur spécifique = 2.966 (Eau = 1.000) ; ressemble extrêmement au chlore par ses caractères chimiques. — Il se trouve dans l'eau de la mer, dans les sources salées de Kreuznach (où Liebig l'avait pris pour du *chlorure d'iode*, qui lui ressemble, et qui n'en a été distingué que lorsque M. Balard eut découvert le brôme quelque temps après dans l'eau de mer), dans l'eau de la mer Morte, et dans quelques autres sources minérales. — On l'a rencontré dans les minerais de cadmium de la Silésie et en combinaison avec l'argent dans quelques minéraux rares (1).

(1) Ces minéraux sont l'*Embolite*, un chlorobrômure d'argent assez abondant dans le Chili, et le *Brômyrite*, ou brômure d'argent, qui se

Préparation. — La plupart des traités de chimie ne nous donnent aucune notion sur la préparation du brôme. On l'obtient, pour le commerce, soit des eaux-mères des marais salants, soit des eaux-mères des soudes de wareck, d'où on retire aussi l'iode. — Les premières sont simplement de l'eau de mer concentrée qui a déposé, à l'état cristallin, tout son chlorure de sodium. Quand ce liquide ne donne plus de cristaux de sel marin, il contient encore des chlorures de potassium, de calcium, de magnésium, et du brômure de magnésium. On ajoute à ces eaux-mères un peu d'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, qui, en présence des chlorures sus-mentionnés, produit un dégagement de chlore. Le chlore déplace le brôme, qui colore alors la liqueur en jaune-orangé. On chauffe, et l'eau, en se distillant, entraîne le brôme à l'état de vapeur qu'on recueille dans un récipient refroidi, sous forme de gouttes lourdes qui se rassemblent en un liquide rouge foncé, au-dessus duquel surnage une solution de brôme dans l'eau de couleur jaune-orangé. On doit éviter un excès de chlore, car ce dernier se combine facilement au brôme et le rend impur. On sépare le brôme liquide au moyen d'une pipette et on secoue la solution brômurée avec un peu d'éther. Celui-ci dissout le brôme et surnage l'eau décolorée, ayant pris lui-même une couleur rouge foncé. Cette

trouve dans le district de Plateros, en Mexique. L'eau de la mer Morte contient, d'après M. Roux, 0.36 *pour cent* de brômure de magnésium.

solution éthérée est ajoutée au brôme obtenu en premier lieu, et on traite le tout par une solution de potasse. Cet alcali s'empare du brôme pour former en même temps du brômate de potasse et du brômure de potassium, tandis que l'éther pur, mis à nu, surnage et peut être employé de nouveau. — Voici l'action de la potasse sur le brôme :

$$\underset{\text{Brôme.}}{6\,Br} + \underset{\text{Potasse.}}{6\,KO} = \underset{\text{Brômate de potasse.}}{KO\,Br\,O^5} + \underset{\text{Brômure de potassium.}}{5\,K\,Br}$$

On répète cette opération jusqu'à ce que toute la potasse employée soit saturée de brôme ; alors on évapore la solution à siccité et on calcine le résidu pour décomposer le brômate, qui, par la chaleur, perd bientôt tout son oxygène et se change en brômure. Donc, 6 équivalents de brôme donnent en définitif 6 équival. de brômure de potassium (1). Ce dernier ressemble beaucoup au chlorure de potassium, c'est un sel blanc, soluble dans l'eau, etc. On s'en sert souvent en photographie. Pour en retirer le brôme, on le chauffe avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau. On mêle bien le sel *sec* avec le peroxyde, on l'introduit dans une petite cornue, on verse dessus l'acide, et on fait plonger le col de la cornue dans un récipient bien refroidi. Quelquefois on fait plonger le col de la cornue au fond

(1) On peut aussi convertir le brôme brut en brômure de fer et ensuite en brômure de potassium, comme nous verrons en parlant de ce sel.

d'un petit récipient rempli d'eau froide. Le brôme distille alors sous forme de vapeurs rutilantes qui se condensent sous l'eau. — Il vaut mieux toujours garder le brôme sous l'eau (comme on fait pour le phosphore); on évite ainsi la perte qui se fait par la volatilisation du brôme chaque fois qu'on ouvre le flacon. — On peut toujours retirer le brôme de dessous l'eau au moyen d'une pipette. Mais il faut se rappeler que ses vapeurs sont fort délétères (1).

Autrefois on obtenait le carbonate de soude en lessivant la cendre des plantes marines, comme on obtient encore le carbonate de potasse en lessivant la cendre des plantes terrestres. L'eau-mère du carbonate de soude ainsi préparée contient du brôme et de l'iode (on l'appelle « eaux-mères de la soude de wareck »). En faisant passer du chlore dans ces eaux-mères, l'iode se sépare d'abord et se précipite. Quand on voit qu'il ne se forme plus de précipité, on peut évaporer à sec, ajouter du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, et distiller pour avoir le brôme.

Avec l'oxygène le brôme forme, comme nous venons de voir, l'*acide* brômique BrO^5; il y a aussi un acide BrO^7, correspondant à l'acide perchlorique, et un acide BrO (hypobrômeux), correspondant à l'acide hypochloreux; ce dernier se forme quand on ajoute

(1) Au lieu d'aspirer par la pipette, on bouche l'ouverture supérieure avec le doigt, et on la plonge dans le flacon, puis en enlevant le doigt, le brôme y entre, on la bouche de nouveau avec le doigt et on la retire chargée.

du brôme à une solution de nitrate d'argent. Le liquide qui surnage le précipité de brômure d'argent possède des propriétés décolorantes. Avec l'hydrogène nous avons l'*acide brômhydrique* Br H, semblable à l'acide chlorhydrique et, comme lui, extrêmement soluble dans l'eau.

Pour obtenir l'*acide brômhydrique*, on commence par préparer du *brômure de phosphore* en faisant passer des vapeurs de brôme sur du phosphore humide; le brômure de phosphore se décompose aussitôt en donnant de l'acide brômhydrique gazeux et de l'acide phosphoreux ou phosphorique. — L'*acide iodhydrique* se prépare de même, en décomposant l'iodure de phosphore par l'eau. On peut aussi se procurer ces deux acides en dissolution en décomposant le brômure de barium ou l'iodure de barium par l'acide sulfurique.

Tous les autres composés du brôme ressemblent parfaitement à ceux du chlore et de l'iode.

IODE.

Ce métalloïde est solide, gris métallique, à odeur ressemblant à celle du chlore, mais moins désagréable, volatil, donnant de magnifiques vapeurs violettes quand on le chauffe ; peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 0,007 de son poids, très soluble dans l'alcool donnant une dissolution brune dont l'eau pré-

cipite de l'iode (1). Se comporte comme le chlore et le brôme dans ses combinaisons. Colore l'amidon en bleu foncé, et c'est là un de ses caractères distinctifs. — L'iode se trouve uni au potassium, au sodium, etc., dans les cendres des plantes marines (algues, les Laminaria sont celles qui en contiennent le plus), dans celles des éponges, dans les polypiers et autres animaux marins, dans quelques eaux minérales ou sources salées, dans le nitrate de soude du Pérou, etc. — On l'extrait pour le commerce des eaux-mères de soude de wareck, qui contiennent de l'iodure, brômure, chlorure et sulfure de sodium, ainsi que du carbonate de soude, des sulfates et hyposulfites de soude, potasse et chaux, etc. On ne peut extraire l'iode directement de ces eaux-mères, au moyen du chlore ou de l'acide sulfurique et peroxyde de manganèse, parce que ces corps, en agissant en même temps sur les iodures, sulfures et hyposulfites, produisent un dépôt considérable de soufre et un dégagement abondant d'acides sulfureux et sulfhydrique qui s'opposent à la condensation des vapeurs d'iode. — On commence donc par calciner le résidu de l'évaporation des eaux-mères avec du peroxyde de manganèse, pour transformer en sulfates les sulfures et les hyposulfites ; le produit de la calcination, traité par l'eau, donne une solution contenant des iodures alcalins et des brô-

(1) La solution alcoolique *(teinture)* d'iode se décompose à la lumière en donnant de l'acide iodhydrique. On peut souvent lui substituer une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

mures, dont on peut retirer l'iode d'abord et le brôme ensuite, comme nous venons de voir ci-dessus (article *Brôme*), au moyen du chlore. Dans ce procédé, on ajoute le peroxyde de manganèse en poudre fine aux eaux-mères et on évapore à sec. — Si on traite la solution obtenue ensuite par le chlore, on recueille l'iode qui se dépose, on le fait sécher et on le sublime. — Ou bien le résidu de l'évaporation est soumis à l'action de l'acide sulfurique dans des cornues à col très court, chauffées dans des fourneaux à réverbère, et l'iode se condense dans des récipients. On emploie des fourneaux à réverbère *non pas* pour obtenir une température très élevée, mais simplement ici pour chauffer la voûte des cornues, afin que l'iode ne s'y condense pas. (Voir *appendice*.)

Il ne faut pas oublier que l'iode, le brôme et leurs vapeurs, aussi bien que le chlore, sont vénéneux.

On obtient encore l'iode des eaux-mères provenant de la purification du nitrate de soude, soit par les procédés sus-mentionnés, soit en versant dans ces liquides une solution d'un sel de protoxyde de cuivre (1), qui précipite tout l'iode sous forme d'*iodure cuivreux* Cu^2 Io, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse. — Voici l'action de ces deux corps sur les iodures en général, prenant pour exemple l'iodure de potassium K Io :

(1) On emploie ordinairement une solution contenant 1 p. de sulfate de cuivre cristallisé et 2 1/4 p. de sulfate de protoxyde de fer.

$$\underset{}{K\,Io} + \underset{\text{Peroxyde de mangan.}}{Mn\,O^2} + 2\,SO^3\,HO$$

$$= \underset{\text{Sulfate de potasse.}}{KO\,SO^3} + \underset{\text{Sulfate de manganèse.}}{Mn\,O\,SO^3} + \underset{\text{Eau.}}{2\,HO} + \underset{\text{Iode.}}{Io}$$

Dans les usines où l'on prépare l'acide nitrique pur, ainsi que dans celles où l'on fait la conversion du nitrate de soude en salpêtre (nitrate de potasse), on purifie le premier de ces sels par une nouvelle cristallisation. Les eaux-mères ajoutées les unes aux autres, et surnageant les derniers cristaux, sont ainsi concentrées à 1.469 de densité (46° Baumé). Dans cet état, elles ont une couleur brune et sentent l'iode. Selon M. Léon Kraft, chaque litre de ces eaux-mères contient 6.5 grammes d'iode. Pour l'en retirer industriellement, ce chimiste ajoute du sulfate de cuivre à raison de 3.33 grammes de cuivre par litre d'eau-mère, et fait ensuite passer un courant d'acide sulfureux dans le mélange. La liqueur devenue noire blanchit, et il se dépose un précipité blanc de protoiodure de cuivre (*iodure cuivreux*, Berzélius), $Cu^2\,Io$. Chaque litre d'eau-mère donne 10 grammes de ce précipité. Il vaut mieux encore, selon nous, employer le *protochlorure de cuivre* pour opérer cette précipitation, alors l'acide sulfureux n'est plus nécessaire, et l'extraction de l'iode est *complète*. Ce rendement est infiniment supérieur à celui qu'on obtient avec l'eau-mère de soude de wareck. D'ailleurs, en transformant

l'iodure cuivreux, Cu^2 Io, en iode ou en iodure de potassium, on retire tout le cuivre qui peut servir de nouveau indéfiniment. — En traitant de la même manière les eaux-mères des salpêtrières, on retire environ 2 grammes 25 d'iode par litre. — Les composés d'iode avec l'oxygène, l'hydrogène, le phosphore, etc., ressemblent beaucoup à ceux du chlore.

Composés du Chlore, Brôme et Iode entre eux.

Ces trois corps s'unissent entre eux pour former des composés qui ont été utilisés en photographie comme *agents accélérateurs*.

Le *chlorure de brôme* des photographes se prépare en faisant passer dans le brôme un courant de chlore jusqu'à saturation. Comme ce chlorure est très volatil, on doit bien refroidir le vase qui contient le brôme. — Les *chlorures d'iode* ont été utilisés en dissolution pour le daguerréotype sur plaque. Mais on préfère généralement le brômure et le chlorobrômure de chaux que nous décrirons plus tard, et avec lesquels on obtient des effets étonnants de rapidité et de vigueur. Les chlorures d'iode (il y en a deux) se préparent ensemble en faisant passer un courant de chlore sur de l'iode. Ils sont solubles dans l'alcool. — Le *brômure d'iode* se prépare en ajoutant de l'iode jusqu'à refus à une dizaine de centimètres cubes de brôme, on étend 1 gramme environ de cette solution de 200 à 250 centimètres cubes d'eau. Cette solution

donne une vapeur d'iode et de brôme à la fois. Quand on veut s'en servir, on en verse une couche dans la cuvette de la boîte à brômer et l'on expose la plaque au-dessus.

FLUOR.

Ce métalloïde, qu'il est difficile, sinon impossible, par les moyens actuels d'obtenir à l'état de pureté parfaite, est un gaz incolore ressemblant par ses propriétes principales au chlore. Il existe dans la nature assez abondamment à l'état de *fluorure de calcium* (spath-fluor). Sa combinaison avec l'hydrogène Fl H (acide fluorhydrique) attaque le verre, en formant du *fluorure de silicium* gazeux. On profite de cette propriété pour graver sur verre. On trouve l'acide fluorhydrique dans le commerce, dans des flacons de plomb ou de gutta-percha. C'est un liquide très volatil, répandant à l'air d'épaisses vapeurs blanches très nuisibles à la santé. Le liquide lui-même est très corrosif et a une très grande affinité pour l'eau. Le fluorure d'argent est soluble dans l'eau. — On obtient l'acide fluorhydrique en attaquant le spath-fluor en poudre, à une douce chaleur, avec 3 parties d'acide sulfurique. On opère dans une cornue de plomb fabriquée exprès pour cette préparation, et on condense l'acide dans un tube de plomb courbé qui plonge dans de la glace ou dans un mélange réfrigérant. — Pour graver sur verre, il n'est pas essentiel d'avoir de l'acide fluorhydrique. On

peut prendre une boîte plate dont on a saupoudré le fond de spath-fluor en poudre fine, sur lequel on verse de l'acide sulfurique concentré. On couvre la plaque de verre d'une couche de cire dans laquelle on a tracé le dessin, et on l'expose sur la boîte, dans un endroit modérément chaud, à l'action de la vapeur d'acide fluorhydrique qui se dégage constamment. Il ne faut pas oublier, en faisant cette opération, que les vapeurs attaquent très vivement la peau et qu'il en résulte des excoriations très douloureuses et très lentes à guérir.

Le Fluorure de silicium ($Si\,Fl^2$) est un gaz décomposable par l'eau, qu'on obtient en chauffant un mélange intime d'une partie de spath-fluor, d'une partie de sable, et de 6 parties d'acide sulfurique. Si on fait arriver ce gaz dans l'eau, il se dépose de la silice et la liqueur contient alors de l'*acide hydrofluosilicique* ($2Si\,Fl^2 + 3H\,Fl$). Pour éviter que la silice produite n'obstrue le tube à dégagement, on met au fond de l'éprouvette contenant l'eau, 6 à 7 centimètres de mercure dans lequel plonge l'extrémité du tube, qui ne se trouve plus alors en contact direct avec l'eau. L'acide hydrofluosilicique est très utile au chimiste comme réactif : il précipite la potasse et non la soude de leurs sels ; de même la baryte, mais non la strontiane, ce qui permet de distinguer ces sels dans une analyse.

III

MÉTAUX.

Les métaux sont des corps simples à *éclat métallique*, possédant plus ou moins de *ductilité* (pouvant être étirés en fils) et de *malléabilité* (pouvant s'aplatir sous le marteau), conduisant à différents degrés la chaleur et l'électricité *(conductibilité)*, capables d'entrer en *fusion* à des températures déterminées, souvent volatils. Un seul métal est liquide à la température ordinaire, c'est le mercure; nous avons cependant un composé de potassium et de sodium qui est aussi liquide. — Les composés formés par les métaux entre eux s'appellent *alliages*, excepté pour le mercure qui, en s'unissant aux autres métaux, forme ce qu'on appelle des *amalgames*. En se combinant avec l'oxygène, les métaux forment généralement des *bases*

(oxydes), qui, en se combinant avec les acides formés par les métalloïdes, forment les différentes espèces de *sels*. Cependant nous avons aussi quelques *acides* formés par les métaux, par exemple, l'acide manganique, l'acide vanadique, etc., qui s'unissent aussi aux bases.

On a classé les métaux en 6 sections, selon leur degré d'affinité avec l'oxygène.

La *première section* (métaux alcalins) comprend ceux qui décomposent l'eau à la température ordinaire, en s'unissant à son oxygène et mettant l'hydrogène en liberté; ce sont : le *Potassium*, le *Sodium*, le *Cæsium*, le *Rubidium*, le *Lithium*, le *Barium*, le *Strontium*, le *Calcium*, le *Thallium*.

La *deuxième section* est composée de métaux qui décomposent l'eau à une température inférieure au rouge sombre ; ce sont : l'*Aluminium*, le *Glucinium*, le *Magnésium*, le *Zirconium*, le *Thorium*, l'*Yttrium*, le *Cerium*, le *Lanthane*, le *Didymium*, *le Manganèse*, le *Niobium*, le *Terbium* et l'*Erbium*.

Dans la *troisième section* on a placé les métaux qui ne décomposent l'eau qu'à une température rouge, mais qui peuvent la décomposer à la température ordinaire sous l'influence des acides : *Fer*, *Nickel*, *Cobalt*, *Zinc*, *Cadmium*, *Chrome*, *Vanadium*, *Uranium*.

Les métaux de la *quatrième section* décomposent l'eau à la température rouge, mais ne la décomposent pas à la température ordinaire sous l'influence des acides : *Tungstène*, *Molybdène*, *Osmium*, *Tantale*, *Titane*, *Etain*, *Antimoine*.

Dans la *cinquième section* sont placés les métaux qui ne décomposent l'eau qu'à une température excessivement élevée : *Cuivre, Plomb, Bismuth.*

Dans la *sixième et dernière section*, on a réuni les métaux qui ne se combinent pas directement à l'oxygène (comme font ceux de toutes les autres divisions), et dont les oxydes formés indirectement, sont décomposables par la chaleur seule : *Mercure, Argent, Rhodium, Iridium, Palladium, Ruthénium, Platine, Or.*

Nous ne décrirons dans cette partie de notre ouvrage que les métaux les plus importants et leurs composés les plus utiles.

POTASSIUM.

Blanc d'argent, mou, plus léger que l'eau ; luit dans l'obscurité comme le phosphore lorsqu'il est nouvellement coupé, très avide d'oxygène, brûle au contact de l'eau en donnant une flamme pourpre ; à l'air il se transforme rapidement en potasse (oxyde de potassium). — On le garde sous l'huile de napthe. — Isolé en 1807 par Humphrey Davy en décomposant la potasse par le courant électrique d'une pile de 150 couples ; obtenu plus tard par Thenard et Gay Lussac, en décomposant la potasse par le fer à une haute température. On l'obtient actuellement par le procédé de Brunner, qui consiste à décomposer dans un vase de fer le carbonate de potasse par le charbon. Le potassium distille et se condense dans un récipient refroidi

contenant de l'huile de napthe. Cette préparation exige beaucoup de précautions.

Potasse *(oxyde de potassium, potasse caustique, hydrate de potasse)*. — La potasse anhydre, K O, est simplement une curiosité chimique obtenue en combinant directement le potassium et l'oxygène, ou en chauffant un équivalent de potassium avec un équivalent d'hydrate de potasse.

L'*hydrate de potasse*, K O, H O (potasse caustique, potasse à la chaux), s'obtient en décomposant le carbonate de potasse par la chaux caustique. La quantité d'eau employée est fort importante : les meilleures proportions sont 7 parties d'eau pour 1 partie de carbonate de potasse. Si l'on employait moins d'eau, la chaux n'enlèverait pas une trace d'acide carbonique au carbonate de potasse ; car dans les liqueurs concentrées c'est la potasse qui enlève l'acide carbonique au carbonate de chaux. — Ordinairement on prend 10 à 12 parties d'eau dans lesquelles on dissout une partie de carbonate de potasse du commerce, on porte à l'ébullition et on y ajoute une bouillie liquide d'hydrate de chaux ; le carbonate de potasse exige pour sa décomposition à peu près son poids de chaux. — Le carbonate de chaux produit se dépose. On ajoute la chaux peu à peu pour ne pas arrêter l'ébullition. Pour savoir quand tout le carbonate de potasse est décomposé, on filtre un peu de la liqueur et on la verse dans de l'acide azotique dilué ; elle ne doit plus faire effervescence quand tout le carbonate de potasse a été dé-

composé. — On laisse refroidir la liqueur à l'abri de l'air, on la décante et on l'évapore à siccité dans une capsule d'argent ou de fonte, on chauffe alors jusqu'à fusion et on coule l'hydrate de potasse fondu sur des plaques de fonte, ou dans des moules cylindriques. Quelquefois, pour l'obtenir parfaitement pur, on le dissout dans l'alcool, et on évapore la solution alcoolique à siccité ; en dissolvant la potasse, l'alcool laisse de côté les impuretés, on l'appelle alors « potasse à l'alcool. »

Propriétés : Blanche, caustique, très-alcaline, onctueuse au toucher, détruit la peau, a beaucoup d'affinité pour l'eau, avec laquelle elle paraît se combiner en plusieurs proportions définies ; c'est une base très-puissante, déplaçant presque toutes les autres bases de leurs combinaisons ; ramène énergiquement au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Sulfures de potassium. — Le potassium s'unit au soufre en 5 proportions, donnant KS (monosulfure), KS^2 (bisulfure), KS^3 (trisulfure), KS^4 (quadrisulfure), KS^5 (pentasulfure), et de plus un *sulfhydrate de potassium* KS, HS. — Ces composés se ressemblent beaucoup. Le *monosulfure de potassium* KS, s'obtient en passant un courant d'acide sulfhydrique dans un volume donné d'une solution de potasse ; il se forme alors KS, HS ; en ajoutant un volume égal de la même solution de potasse on sature HS ainsi :

$$\underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{KS, HS} + \underset{\text{Potasse.}}{KO} = \underset{\text{Monosulfure de pot.}}{2KS} + \underset{\text{Eau.}}{HO}$$

On ne se sert en photographie que du *pentasulfure* de potassium KS^5, qu'on prépare en chauffant un mélange de carbonate de potasse et de soufre. On obtient ainsi une masse brune (*foie de soufre*), soluble dans l'eau, qui sert à précipiter l'argent des solutions d'hyposulfite ou de cyanure, etc.; l'argent passe alors à l'état de sulfure d'argent insoluble et se dépose sous forme de poudre noire. (Voy. *partie analytique.*)

Chlorure de potassium, K Cl. — On ne connaît qu'un chlorure de potassium : c'est un sel blanc, cristallisé en cubes, toujours anhydre, saveur salée. 100 parties d'eau en dissolvent 19.2 parties à 0° et 59.3 parties à 100° C. — Ce sel se trouve en abondance dans les eaux qui proviennent du raffinage du salpêtre. On le prépare en petit en dissolvant le carbonate de potasse dans l'acide chlorhydrique :

$$KO\,CO^2 + H\,Cl = K\,Cl + HO + CO^2$$

Carbonate de potasse.	Ac. hydrochl.	Chlorure de pot.	Eau.	Ac. carbonique.

Iodure de potassium, K Io. — Solide, blanc, cristallisé en cubes, déliquescent, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On doit le conserver dans des flacons bouchés à l'émeri ; sa solution dissout beaucoup d'iode en prenant une couleur brune. — Son rôle, dans la photographie, est de former au contact des sels d'argent de l'iodure d'argent insoluble.

Préparation. Quelquefois on prépare l'iodure de potassium en dissolvant l'iode dans la potasse. Il se

forme ainsi un mélange d'*iodure* et d'*iodate* :

$$6\,Io + 6\,KO = KO\,Io\,O^5 + 5\,K\,Io$$

Iode. Potasse. Iodate de potasse. Iodure de potassium.

On évapore la solution à sec, et le résidu soumis à la température rouge laisse échapper tout l'oxygène de l'iode et le transforme en iodure. On reprend par l'eau ou par l'alcool faible, et on fait cristalliser.

M. Gripekoven, de Bruxelles, adopte un autre procédé. Il prend 40 grammes d'iode et 250 grammes d'eau distillée, y ajoute par petites portions et en remuant 64 grammes de potasse caustique en solution à 34°. Lorsque tout l'iode est dissout et le liquide incolore, il verse ce mélange d'iodure et d'iodate dans une dissolution d'*iodure de fer* faite avec 80 grammes d'iode, 24 gram. de fer et 500 gram. d'eau distillée ; il ajoute encore 100 gram. de la solution de potasse, jusqu'à ce qu'il y ait une réaction alcaline. Le tout, évaporé, est porté au rouge dans une marmite de fer. Quand la masse est refroidie, elle est dissoute dans l'eau, puis laissée cristalliser. Il est nécessaire que la quantité d'iode de l'iodure de fer soit double de celle qu'on fait dissoudre dans la potasse. Il serait encore plus simple de précipiter l'iodure de fer par du carbonate de potasse et d'évaporer la solution filtrée.

Plus récemment, M. Liebig a décrit le procédé suivant, qui sert pour préparer l'iodure de potassium et les iodures de sodium, de lithium et de calcium : — 30 grammes de phosphore amorphe, finement broyé,

sont introduits dans 40 fois leur poids d'eau. On y ajoute peu à peu 600 grammes d'iode, qu'on mélange au phosphore sous l'eau au moyen d'une baguette de verre. La dissolution prend une couleur brune qui disparaît à mesure que le phosphore se dissout, on peut chauffer un peu au bain-marie. La solution, devenue incolore et séparée du petit excès de phosphore, est saturée avec de la baryte, jusqu'à ce qu'elle présente une légère réaction alcaline. On sépare à l'aide du filtre le phosphate de baryte qui se précipite du liquide, qui contient alors de l'iodure de barium. — En versant dans cette liqueur une solution de carbonate de potasse (soude ou lithine), on a de l'iodure de potassium (sodium ou lithium) soluble et du carbonate de baryte insoluble. — On n'a plus qu'à évaporer jusqu'à cristallisation la solution d'iodure filtrée.

Dernièrement encore M. Pettenkofer a fait, d'après les conseils de M. Liebig, les essais suivants : — 30 grammes de phosphore ordinaire furent introduits dans 36 fois leur poids d'eau chaude, il a ajouté peu à peu et avec précaution 40 grammes 1/2 d'iode environ. La réaction fut assez vive. Quand elle fut terminée, on sépara le liquide d'un peu de phosphore amorphe formé pendant l'opération, on ajouta du lait de chaux jusqu'à réaction alcaline légère. Le précipité de phosphate de chaux qui se forma fut jeté sur un filtre et lavé, le liquide ainsi obtenu fut traité par une dissolution chaude de *sulfate de potasse* (270 grammes

de sulfate dissout dans 48 fois son poids d'eau). Il se précipita du sulfate de chaux qu'on sépara par le filtre ; la liqueur claire évaporée fournit 390 grammes d'iodure de potassium très pur; l'eau-mère évaporée à siccité donna encore 105 grammes du même sel, aussi pur que le premier. Pour enlever les dernières traces de chaux, on peut ajouter une très petite quantité de carbonate de potasse avant d'évaporer. — (Voyez encore la *partie analytique*.)

Brômure de potassium, K Br. — On peut préparer ce sel comme l'iodure correspondant, en versant du brôme dans une dissolution de potasse jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décoloration, il se forme alors un mélange de brômure et de brômate; on évapore, on calcine et on reprend le résidu par l'eau, enfin on fait cristalliser.

Dans ces derniers temps, M. Buchner a décrit une meilleure méthode de préparation : — On prend 60 grammes de limaille de fer et 540 grammes d'eau distillée; on ajoute peu à peu et en remuant 20 grammes de brôme. On agite la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit devenue couleur vert pâle et ait perdu l'odeur du brôme; alors on filtre, et on ajoute une dissolution de 30 grammes de brôme dans une suffisante quantité de lessive faible de potasse. Cette dissolution, qui doit être incolore, est versée peu à peu dans le brômure de fer, puis on ajoute assez de lessive alcaline pour précipiter la plus grande partie du fer. La précipitation de ce dernier est achevée à l'aide

d'une dissolution de carbonate de potasse. Après une heure de repos, on filtre, on lave l'oxyde de fer sur le filtre et l'on évapore tout le liquide pour faire cristalliser. — Le brômure de potassium du commerce est généralement assez pur.

Caractères : Sel blanc, très soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'alcool ; décrépite quand on chauffe ses cristaux ; dissout le brôme comme l'iodure de potassium dissout l'iode ; forme avec les sels d'argent du brômure d'argent insoluble.

(Cyanure de potassium, sulfocyanure de potassium, acétate de potasse, etc. Voyez *partie organique.*)

Fluorure de potassium, K Fl. — Sel blanc, très soluble dans l'eau ; sa dissolution attaque le verre ; se prépare en saturant l'acide fluorhydrique par le carbonate de potasse et évaporant dans une capsule de plomb.

Carbonate de potasse, KO CO^2. — Sel blanc, très soluble, saveur âcre, déliquescent, susceptible de cristalliser en tables rhomboïdales qui contiennent 2 équivalents d'eau. — Insoluble dans l'alcool ; fusible à la chaleur rouge ; indécomposable par la chaleur. — Les végétaux contiennent de la potasse à l'état de citrate, acétate, tartrate, etc. La chaleur transforme tous ces sels en carbonate de potasse qui se retrouve dans la cendre du végétal. — On l'extrait des cendres des plantes terrestres en les traitant par un poids d'eau égal au leur. C'est la cendre du bouleau qui paraît donner la potasse la plus pure. On

peut dire que 100 de cendre donnent ordinairement 10 de potasse brute. — On obtient le carbonate de potasse pur en calcinant le bicarbonate ou le tartrate de potasse (crème de tartre).

Le *bicarbonate de potasse*, KO, 2 CO^2, s'obtient en passant un courant d'acide carbonique dans une solution concentrée de carbonate ; il se dépose en cristaux à mesure qu'il se forme : par l'ébullition de sa solution, il passe à l'état de sesquicarbonate, 2 KO 3 CO^2, qu'on obtient aussi en mêlant du carbonate et du bicarbonate et faisant cristalliser.

Silicate de potasse (x KO, x Si O^2). — Composition encore incertaine. S'obtient en fondant une partie de silice avec 4 parties de potasse ou de carbonate de potasse, en reprenant la masse par l'eau bouillante. On obtient ainsi une liqueur qui donne par évaporation de petits cristaux nacrés de silicate de potasse ; il peut servir à produire la silice gélatineuse pour remplacer le collodion.

Sulfite de potasse, KO, SO^2. — Se forme en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une solution de potasse ou de carbonate de potasse (1) jusqu'à saturation ; cristallise en feuilles ou en aiguilles ; soluble dans son poids d'eau ; s'effleurit à l'air en passant à l'état de sulfate.

(1) Quand on emploie le carbonate, il se fait un dépôt de *bicarbonate ;* en continuant à faire passer l'acide sulfureux, ce dépôt disparaît peu à peu.

Hyposulfite de potasse, KO, $S^2 O^2 + x$ Ag. — S'obtient en faisant digérer le sulfite avec du soufre, ou en mêlant une solution d'acide sulfureux avec une solution de sulfure de potassium. Très soluble dans l'eau, difficile à cristalliser, insoluble dans l'alcool. Propriétés semblables à celles de l'hyposulfite de soude.

Sulfate de potasse, KO, SO^3. — Sel anhydre, cristaux durs, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Dégage souvent de la lumière quand il cristallise, surtout quand il est mêlé de sulfate de soude et quand il a été préalablement fondu. S'obtient en dissolvant le carbonate de potasse dans l'acide sulfurique. — Quand on préparait l'acide azotique en traitant l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, le sulfate de potasse était abondant dans le commerce; aujourd'hui on emploie le plus souvent l'azotate de soude, et le prix du sulfate de potasse a augmenté. — Ce sel existe abondamment dans l'eau de mer et dans la cendre des plantes marines (mais, par la calcination de ces plantes, une grande partie en est transformée en sulfure), et le sulfate qu'on en retire est plus ou moins pur. Quand on décompose le nitre par l'acide sulfurique, il se forme toujours du *bisulfate de potasse* KO, 2 SO^3, HO ; on chasse par la calcination un équivalent d'acide sulfurique, et on le traite alors par l'eau pour obtenir le sulfate neutre. — On obtient encore le sulfate de potasse en précipitant le sulfate de fer, de zinc, etc., par le carbonate de potasse, ou

en saturant l'acide sulfurique dilué par le carbonate de potasse.

Hypochlorite de potasse, KO, Cl O. — Ce sel se trouve uni à 1 équivalent de chlorure de potassium dans l'*eau de javelle*, liqueur qui a un très grand pouvoir décolorant (l'eau de javelle de nos jours est à base de *soude*). Cette liqueur sert à blanchir les corps organiques, tels que le papier, etc. ; on l'a indiqué pour faire virer les épreuves sur papier ; il remplace souvent l'hypochlorite de chaux. — On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une solution étendue de potasse, et en évitant que la température de la liqueur ne s'élève.

$$\underset{\text{Potasse.}}{2\,KO} + \underset{\text{Chlore.}}{2\,Cl} = (\underset{\text{Chlorure de potassium.}}{K\,Cl} + \underset{\text{Hypochlorite de potasse.}}{KO,\,Cl\,O})$$

Azotate de potasse, KO, Az O^5. — Toujours anhydre ; cristallise en longs prismes ; n'est déliquescent que dans un air très humide ; fond à 300 degrés ; à une température plus élevée, il perd de l'oxygène et forme de l'azotite de potasse KO, Az O^3 ; en continuant à chauffer, celui-ci est décomposé aussi et il ne reste que de la potasse. — Sa solubilité dans l'eau augmente considérablement avec la température, ce qui permet de le purifier facilement par cristallisation. Il *fuse* sur le charbon incandescent. Un mélange d'une partie d'azotate de potasse sec pulvérisé et deux parties d'acide sulfurique concentré, donne un mélange

de sulfate de potasse et d'acide azotique qui sert souvent à préparer la pyroxyline. Ce sel se produit par double décomposition dans tous les bains d'azotate d'argent où l'on plonge des préparations contenant du brômure, de l'iodure, du cyanure de potassium :

$$\underset{\text{Brômure de potassium.}}{KBr} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AgO\,AzO^5} = \underset{\text{Azotate de potasse.}}{KO\,AzO^5} + \underset{\text{Brômure d'argent.}}{AgBr}$$

L'azotate de potasse (nitre, salpêtre, nitrate de potasse) se trouve dans la nature dans l'Inde, en Egypte, en Amérique et en Espagne. On le fabrique en décomposant le nitrate de soude naturel par le chlorure de potassium ; il se forme du chlorure de sodium et du nitrate de potasse qu'on fait cristalliser (1). — On l'obtient encore en lessivant le produit des *nitrières artificielles*, et en décomposant le nitrate de chaux ainsi obtenu par le carbonate de potasse qui précipite la chaux. — On s'est servi souvent du nitrate de potasse pour falsifier le nitrate d'argent. (Voy. *partie analytique.*)

SODIUM.

Métal blanc d'argent, phosphorescent sur sa section récente, mou, plus léger que l'eau, volatil à la température rouge, s'oxyde rapidement à l'air, et décompose l'eau avec énergie. On le garde sous l'huile de napthe.

(1) Le chlorure de sodium se dépose le premier et on l'enlève.

S'obtient en grand par le procédé de M. H. Deville, en chauffant fortement, dans un vase de fer, un mélange intime de carbonate de soude sec, de charbon et de craie ; le sodium distille et se dépose dans un récipient contenant de l'huile de napthe. — Pour conserver le sodium et le potassium, on peut se servir de la benzine et de tous les carbures d'hydrogène liquides.

Soude, Na O (oxyde de sodium). — L'oxyde Na O et l'*hydrate de soude* Na O, H O, s'obtiennent comme ceux de potasse. On peut distinguer ces deux alcalis en les laissant exposés à l'air ; la potasse reste déliquescente, tandis que la soude, après s'être liquéfiée, absorbe l'acide carbonique et forme du carbonate de soude, qui est efflorescent et tombe bientôt en poussière. Propriétés tout à fait semblables à celles de l'hydrate de potasse. — Il est meilleur marché que la potasse. — En calcinant à l'*abri de l'air* du nitrate de soude avec du peroxyde de manganèse, on obtient de la soude caustique.

Sulfures de sodium. — Analogues aux sulfures de potassium et se préparent de la même manière.

Chlorure de sodium, Na Cl. — Anhydre, soluble dans l'eau, cristallise en cubes et en trémies (réunion de cubes), à peine soluble dans l'alcool. C'est le *sel marin* et le *sel gemme*, qui forme des dépôts énormes dans tous les pays du monde. — Ce produit naturel et l'acide sulfurique forment la base de presque toutes les fabrications chimiques. — Il n'est pas beaucoup

plus soluble à chaud qu'à froid. Il sert en photographie à la préparation des papiers positifs ; il sert aussi pour fixer momentanément les épreuves négatives (en détruisant la sensibilité de l'iodure d'argent (?)). Il précipite tous les sels d'argent, en formant du chlorure d'argent insoluble dans l'eau et dans les acides ; mais, d'un autre côté, il peut dissoudre une certaine quantité de chlorure d'argent. On l'extrait par l'évaporation de l'eau de mer ou en exploitant les mines de sel gemme. — Pour l'usage photographique ce produit doit être pur ; car s'il renferme des sels de magnésie, il est déliquescent, et les papiers à la préparation desquels il aurait servi s'altéreraient promptement. On peut obtenir du chlorure de sodium très-pur, en dissolvant plusieurs kilogrammes de sel brut dans l'eau et ajoutant un peu de soude caustique. On laisse déposer, on décante et on évapore jusqu'à cristallisation. — Ordinairement on le purifie simplement par des cristallisations répétées : les chlorures de magnésium et de calcium étant très solubles, restent dans les eaux-mères.

Brômure de sodium, Na Br. — Ressemble au chlorure de sodium, anhydre, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; se prépare comme le brômure potassique correspondant. Lorsqu'on le fait cristalliser à une température supérieure à 30°, il est anhydre et sous forme de cristaux cubiques ; mais lorsqu'on le fait cristalliser au-dessous de cette température, il contient 4 équivalents d'eau et donne des tables hexagonales.

Iodure de sodium, Na Io. — Ressemble à l'iodure de potassium. Au-dessus de 50°, il cristallise en cubes ; au-dessous de cette température, il cristallise en tables hexagonales contenant 4 équivalents d'eau. — Très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'alcool. — Il se prépare comme celui de potassium.

Sulfate de soude, $NaO, SO^3, 10HO$. — Sel blanc cristallisé en prismes à 4 pans ; sa solubilité dans l'eau augmente avec la température jusqu'à 32° seulement et diminue ensuite. — Se prépare très en grand par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin :

$$NaCl + SO^3HO = NaOSO^3 + HCl$$

Chlorure de sod. Ac. sulfuriq. Sulfate de soude. Ac. chlorhydriq.

L'acide chlorhydrique est condensé dans une série de *bonbonnes* contenant de l'eau. — Le sulfate de soude sert à une foule d'usages industriels, surtout à produire le carbonate de soude par le procédé Leblanc.

Sulfite de soude, NaO, SO^2. — S'obtient comme le sulfite de potassium, dont il possède les propriétés. Il a une réaction légèrement alcaline, l'eau en dissout le quart de son poids à froid, l'eau bouillante en dissout à peu près quatre fois autant. — Absorbe l'oxygène de l'air pour se transformer en sulfate.

Hyposulfite de soude, $NaO, S^2O^2 + 5HO$. — Forme de gros cristaux incolores, transparents ; très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. On peut le préparer de deux manières : 1° En faisant digérer du soufre avec du sulfite de soude :

$$NaO, SO^2 + S = NaO, S^2O^2$$

Sulfite de soude. Soufre. Hyposulfite de soude.

2° En exposant à l'air le polysulfure de sodium obtenu en calcinant ensemble le soufre et le carbonate de soude. Du soufre se dépose, on filtre et on fait cristalliser la liqueur. — *La première méthode est préférable*, et doit toujours être employée pour obtenir le produit destiné à la photographie. Elle donne un sel très pur, qu'il faut conserver dans des bouteilles à l'émeri à larges goulots.

Un gramme d'hyposulfite pur décolore exactement 0g 51 d'iode dissous dans l'alcool. — Son emploi en photographie est basé sur sa propriété de dissoudre avec la plus grande facilité les sels d'argent, même les plus insolubles, comme les chlorure, brômure, iodure, cyanure d'argent, tandis qu'il n'attaque presque pas l'image noire obtenue sous l'influence de la lumière; c'est donc un agent *fixateur* par excellence. — Ce sel n'est pas vénéneux. — M. Field a trouvé dernièrement que l'hyposulfite de soude, en solution concentrée, dissout beaucoup de sels insolubles, tels que le sulfate de chaux, l'iodure de mercure, etc.

Carbonate de soude, NaO, CO^2. — Se retirait autrefois des cendres des plantes marines; s'obtient aujourd'hui par le procédé Leblanc. On convertit d'abord le sel marin en sulfate de soude par l'acide sulfurique. Ce sulfate est ensuite décomposé en le chauffant avec un mélange de craie et de charbon.

On prend 400 kilogrammes de sulfate de soude anhydre, 400 kilogrammes de craie desséchée, et 135 à 140 kilogrammes de charbon de terre. Le *sulfure de calcium* qui se produit ainsi en même temps que le carbonate de soude, est presque insoluble dans l'eau. On sépare le carbonate de soude par l'eau bouillante et on fait cristalliser (1). Pour purifier le sel commercial, qui contient plus ou moins de chlorure et de sulfate, on le dissout dans l'eau bouillante et on trouble la cristallisation en agitant jusqu'à refroidissement de la liqueur. La poudre cristalline ainsi obtenue est lavée sur un entonnoir avec de petites quantités d'eau distillée.

Le carbonate de soude cristallisé contient 10 équivalents d'eau. Exposé à l'air il s'effleurit en perdant une partie de cette eau; à 100° il la perd entièrement; au rouge vif, il fond. La chaleur ne peut le décomposer.

Le *bicarbonate de soude* et le *sesquicarbonate* se préparent comme ceux de potasse; on a essayé ces sels dans les bains de virage.

Phosphate de soude, $2\,NaO, HO, PhO^5$. — Cristallise en prismes qui s'effleurissent facilement; perd 26 équivalents d'eau à 100°; se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante; possède une réaction légèrement alcaline; a été employé par M. Maxwell-Lyte dans les bains de virage. — Il pré-

(1) Ce procédé est parfaitement décrit dans le *Traité* de M. Pelouze.

cipite les sels d'argent neutres en jaune. Existe en quantité notable dans l'urine. Se prépare en décomposant le biphosphate de chaux par le carbonate de soude. Le biphosphate de chaux s'obtient en faisant digérer la poudre d'os calcinés avec de l'acide sulfurique. — En traitant la liqueur qui surnage par du carbonate de soude, il se précipite du carbonate de chaux et le phosphate de soude reste en solution.

Borate de soude. — Le borate neutre de soude n'a pas été obtenu. On ne connaît que le biborate $NaO, 2 BoO^3$, qui possède une réaction alcaline légère, malgré ses 2 équivalents d'acide. C'est le *borax* du commerce; il contient 10 équivalents d'eau. Il se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 12 parties d'eau froide. La solution chaude, traitée par un acide, précipite abondamment d'acide borique cristallisé pendant le refroidissement. M. Maxwell-Lyte et d'autres s'en sont servi dans les bains de virage alcalins. — On trouve le borax en Perse, dans l'Inde, la Chine et le Pérou, où il accompagne le borate de chaux. — On fabrique aussi le borax avec l'acide borique naturel de la Toscane.

Silicate de soude. — Une partie de carbonate de soude anhydre peut faire entrer en fusion 3 parties de silice en produisant un silicate de soude soluble dans l'eau, qui peut servir, comme celui de potasse, à préparer la silice gélatineuse, etc. Il entre dans la composition du verre. (voy. *verre* à l'art. *aluminium*).

LITHIUM.

Métal fort analogue au sodium, mais très peu connu; s'unit au mercure dans l'expérience de Davy, moins facilement que le sodium. On dit qu'il est encore plus léger que les deux métaux précédents, qui flottent sur l'eau.

Lithine, Li O (oxyde de lithium). La lithine est une base alcaline qui remplace la potasse dans quelques minéraux analogues au feldspath, surtout dans la *triphane* qui en donne 8.85 pour cent, et dans la *lépidolithe* (qu'on classe parmi les *micas*) qui en donne à peu près 4 pour cent. Il existe encore dans la *pétalite*, dans l'*amblygonite* et dans quelques autres minéraux, tels que les *tourmalines*, etc. — La pétalite donne 5.76 pour cent de lithine. — La triphylline (phosphate de fer et de manganèse) contient souvent plus de 2 pour cent de lithine. — Pour l'obtenir des silicates sus-mentionnés, on les calcine après les avoir réduits en poudre fine, avec deux fois leur poids de chaux vive; on dissout le produit dans l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute alors un peu d'acide sulfurique et on évapore à sec; le résidu broyé est traité par l'eau, qui dissout le sulfate d'alumine, le sulfate de lithine et un peu de sulfate de chaux. On fait digérer la liqueur avec du carbonate de chaux pour précipiter l'alumine, on précipite ensuite la chaux par l'oxalate d'ammonia-

que. En évaporant à siccité et calcinant un peu le résidu, le sulfate de lithine reste pur. — On se sert de ce sel pour obtenir tous les sels de lithine.

La lithine et le carbonate de lithine sont beaucoup moins solubles que les composés correspondants du potassium et du sodium.

Le **Chlorure de lithium**, Li Cl, est très soluble, déliquescent. Il se dissout dans l'alcool anhydre. On extrait ce chlorure de la triphylline de la Bavière qui contient: acide phosphorique 42.64, oxyde de fer 49.16, oxyde de manganèse 4.75, et lithine 3.45. On dissout le minerai (qui est très abondant à Rubenstein) dans l'acide chlorhydrique en ajoutant un peu d'acide azotique pour peroxyder le fer; à la solution diluée on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite le phosphate de fer. On sépare ensuite le manganèse par l'acide sulfhydrique, on filtre, on évapore à sec, on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux, et on reprend le chlorure de lithium par l'alcool.

L'**Iodure de lithium**, Li Io, est plus soluble dans l'alcool que l'iodure de potassium, de là son usage en photographie; il est très déliquescent et très coûteux. On le prépare en ajoutant une solution de sulfate de lithine à une solution d'iodure de barium ou de calcium, aussi longtemps qu'il se précipite du sulfate de baryte ou de chaux (il faut prendre équivalents égaux des deux sels); on évapore à sec au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide, et on retire l'iodure de lithium du résidu sec par l'alcool à 0.805.

Le Brômure de lithium, Li Br, se prépare tout à fait de même. Ce sel a été indiqué par M. Wharton Simpson pour remplacer le brômure de cadmium, quand on veut employer en même temps l'iodure de potassium dans le collodion, parce qu'avec ce dernier sel on obtient toujours du brômure de potassium insoluble dans le mélange d'alcool et éther, ce qui n'arrive pas avec le brômure de lithium.

CÉSIUM ET RUBIDIUM.

Deux métaux nouveaux, découverts au moyen de l'analyse spectrale par M. Bunsen, et extraits par lui de plusieurs eaux minérales. — Le césium donne deux lignes *bleues* dans le spectroscope, le rubidium deux lignes *rouges*. Leurs oxydes hydratés et leurs sels ressemblent extrêmement aux sels de potasse correspondants. Comme eux ils sont précipités en jaune par le chlorure de platine. Le *nitrate de césium* est soluble dans l'alcool. — Son carbonate est également soluble dans l'alcool. — Le carbonate de rubidium se trouve en petites quantités dans la cendre des cigares et dans les lépidolithes, etc.

THALLIUM.

Métal nouveau, découvert par M. Crookes au moyen de l'analyse spectrale; ses composés donnent

une ligne vert d'herbe dans le spectroscope. Peu de temps après, M. Lamy a trouvé ce métal en quantité notable dans les dépôts des chambres de plomb où l'on brûle des pyrites de fer pour faire l'acide sulfurique. — Il ressemble à l'étain et au cadmium, mais se ternit à l'air. Son oxyde est soluble dans l'eau et donne à ce liquide une réaction alcaline très prononcée, il est très fusible et volatil. Il est précipité de ses solutions par le zinc. — Il a plusieurs rapports avec le plomb, mais il en diffère en formant un sulfate soluble. — Les chlorure, chromate et iodure sont presque insolubles et ressemblent aux sels de plomb correspondants ; il se rapproche encore des métaux alcalins, en ce que son carbonate est très soluble dans l'eau. Le sulfure d'ammonium précipite le sulfure de thallium brun-noir, soluble dans les acides. Ce métal paraît être très rare. — D'après M. Crookes, le sulfate et le chlorure sont sensibles à l'action de la lumière.

CALCIUM.

Métal blanc jaunâtre, brillant; chauffé à l'air il brûle en formant de la *chaux*. Il a été isolé au moyen de la pile par Davy. Sans usages. On le garde sous l'huile de napthe.

Chaux; Ca O (oxyde de calcium). — Poudre blanche, alcaline, légèrement soluble dans l'eau. La *chaux vive* est l'oxyde anhydre Ca O, la *chaux éteinte* est

l'oxyde hydraté Ca O, HO. Le sucre se combine avec la chaux et la rend plus soluble dans l'eau. On appelle *lait de chaux* l'oxyde hydraté délayé dans l'eau. — La chaux absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air. La *chaux vive* sert aussi à dessécher, parce qu'elle est très avide d'eau. — On l'obtient en calcinant le carbonate de chaux (pierre calcaire, craie, marbre, coquillages, etc.) dans des fours spéciaux. Pour avoir la chaux éteinte, on prend un morceau de chaux vive qu'on tient sous l'eau pendant quelques instants; quand il ne s'en dégage plus de bulles d'air, on le retire et on le place sur une assiette : il se gonfle et se fendille en s'échauffant, enfin il tombe en poudre. On s'en sert alors pour préparer le « brômure de chaux » des photographes. Dans l'air humide la chaux s'éteint d'elle-même, et attire ensuite l'acide carbonique pour passer à l'état de carbonate de chaux.

Chlorure de calcium, Ca Cl. — Se prépare en dissolvant de la craie dans l'acide chlorhydrique et évaporant jusqu'à cristallisation. Il contient alors 6 équivalents d'eau. Il fond dans son eau de cristallisation à la température ordinaire de l'été. Calciné il perd toute son eau, fond, et constitue alors le chlorure de calcium sec, qu'on emploie constamment en chimie pour dessécher les gaz, etc. En photographie, on s'en sert pour conserver les papiers sensibilisés. On les place à cet effet dans une boîte de zinc munie d'un double fond, dans laquelle on met du chlorure de calcium (quelquefois on se sert aussi de chaux

vive, mais le chlorure est préférable). Ce dernier tient l'atmosphère de la boîte dans un état de siccité parfait. A la température ordinaire l'eau en dissout 15 fois son poids. Il est aussi très soluble dans l'alcool; 10 parties d'alcool dissolvent 6 parties de chlorure de calcium anhydre.

Hypochlorite de chaux, Ca O, Cl O. — Composé qui existe dans le « *chlorure de chaux* » du commerce (Ca O, Cl O + Ca Cl), dont on se sert pour blanchir le linge, le papier, etc. On l'obtient en passant du chlore dans du lait de chaux. — Il faut toujours un excès de chaux, sans quoi on risque de former du chlorate. Exposé à l'air, il absorbe l'acide carbonique et dégage du chlore; il sert ainsi de *désinfectant* dans les hôpitaux, etc.

L'emploi de l'hypochlorite de chaux mélangé au chlorure d'or, dans le virage des épreuves positives, est surtout précieux en photographie lorsqu'on agit sur des épreuves dont le papier a jauni. On l'emploie alors à la dose de 2 à 3 gram. pour 1 gram. de chlorure d'or, dissout dans 1 litre d'eau. Une immersion trop prolongée donnerait un ton gris et froid qu'il faut éviter (Barreswil). — Le « chlorure de chaux » est décomposé sous l'influence de la lumière, qui en dégage de l'oxygène, aussi il ne faut pas le conserver dans des flacons à émeri (T. L. P.).

Brômure de chaux (des photographes). — Composé indéfini, qu'on obtient en versant du brôme peu à peu sur de la chaux éteinte et remuant vivement,

jusqu'à ce que la chaux ait pris une belle teinte rouge. On s'en sert dans la préparation des plaques, comme puissant agent accélérateur. — On se sert de même du *chlorobrômure de chaux*, autre composé indéfini, qu'on prépare en versant sur le premier du chlorure de brôme, jusqu'à ce que la teinte rouge du brômure de chaux, qui devient jaune de soufre, repasse à la teinte rouge-sang. — On doit faire ces préparations dans des flacons faciles à boucher, pour éviter les vapeurs de brôme.

Brômure de calcium, Ca Br. — Ressemble beaucoup au chlorure de calcium. On peut le préparer en décomposant par la chaux le brômure de magnésium des eaux-mères des salines. Il peut être desséché et même fondu sans se décomposer. On peut s'en servir pour préparer le brôme. — On l'emploie quelquefois, ainsi que l'iodure de calcium, dans la préparation du collodion.

Iodure de calcium, Ca Io. — Sel déliquescent qui ne perd pas d'iode quand on le chauffe en vase clos, mais dégage tout son iode quand on le chauffe à l'air libre.

L'iodure de calcium se prépare en chauffant ensemble, dans un ballon, de la chaux hydratée, de l'eau et de l'iode. Il se forme alors un *iodure* et un *iodate*. On décompose ce dernier en faisant passer un excès d'hydrogène sulfuré gazeux dans la liqueur : il se dépose du soufre, tandis que l'iodate se transforme en iodure :

$$\underset{\text{Iodate calcique.}}{Ca\,O, Io\,O^5} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{6\,H\,S} = \underset{\text{Iodure de calcium.}}{Ca\,Io} + \underset{\text{Eau.}}{6\,H\,O} + \underset{\text{Soufre.}}{6\,S}$$

Fluorure de calcium, Ca Fl. — C'est le *spath-fluor* qu'on trouve assez abondamment dans la nature, en cristaux magnifiques, colorés en vert par du fluorure de fer, et en violet par du fluorure de manganèse, etc. — Quelquefois incolore, cristallisé en cubes. Phosphorescent par la chaleur. Sert à préparer tous les composés du fluor.

Sulfate de chaux, Ca O, $S\,O^3$. — C'est le *gypse* ou *pierre à plâtre*; hydraté il contient 2 équivalents d'eau, qu'il perd par la chaleur, devenant alors *plâtre*. Il absorbe de nouveau l'eau quand on le mouille *(gâche)*, en formant une masse solide blanche (statuettes, moules, etc.). — Il se trouve abondamment dans la nature; il y en a beaucoup près de Paris (Montmartre).

Carbonate de chaux, Ca O, $C\,O^2$. — Constitue le marbre, la craie, le calcaire, la presque totalité des coquillages, l'albâtre, la pierre lithographique, le spath d'Island, etc.

Phosphates de chaux. — Il y en a trois. Le phosphate ordinaire, 3 Ca O, $Ph\,O^5$, se trouve assez abondamment dans la nature ; celui des os contient 8 Ca O, 3 $Ph\,O^5$; il sert à préparer le phosphore et ses composés. On connaît encore 2 Ca O, $Ph\,O^5$ et Ca O, $Ph\,O^5$, produits artificiels.

STRONTIUM.

Métal blanc-rougeâtre, brillant, qui s'oxyde rapidement à l'air et ressemble aux autres métaux alcalins. Sans usages. — Les composés naturels du strontium sont le sulfate (célestine) et le carbonate. L'azotate de strontiane, St O, Az O^5, sert dans les feux d'artifice pour donner des flammes rouges. — Les composés du strontium ressemblent beaucoup à ceux du calcium et du barium. — Les flammes rouges des théâtres s'obtiennent avec le mélange suivant : azotate de strontiane sec 40, fleur de soufre 13, chlorate de potasse 5, sulfure d'antimoine 4. On pourrait probablement s'en servir pour obtenir des photographies pendant la nuit. — Les brômure et iodure strontiques ressemblent aux sels calciques correspondants; le premier est un peu soluble dans l'alcool.

BARIUM.

Métal blanc d'argent analogue au calcium, moins volatil que le sodium. S'oxyde rapidement à l'air.

Baryte, Ba O (oxyde de barium). — Forme une masse poreuse, infusible, soluble dans l'eau. L'hydrate de baryte cristallise de sa solution dans l'eau bouillante, en prismes, avec 10 équivalents d'eau, Ba O, 10 O HO. Par la chaleur il perd 9 équivalents d'eau

et devient Ba O, H O, que la chaleur ne peut pas décomposer. — Existe dans la nature à l'état de *sulfate* de baryte (spath pesant) et de *carbonate* (Witherite). En calcinant le sulfate avec du charbon, on le transforme en sulfure, qu'on dissout dans les acides pour former tous les sels de baryte. Ce sulfure, traité par l'acide azotique, donne l'azotate de baryte, qui par la calcination laisse de la baryte caustique Ba O. En chauffant cette dernière dans un tube de porcelaine, au rouge naissant, et faisant passer dessus un courant d'oxygène, on forme le *bioxyde de barium*, Ba O^2, dont on se sert pour obtenir l'*eau oxygénée*.

Le **Chlorure de barium**, Ba Cl, 2 H O, est un sel soluble plus ou moins vénéneux, très peu soluble dans l'alcool, qui n'en dissout que $^1/_{400}$ de son poids. On l'emploie comme réactif pour déceler l'acide sulfurique dans les sulfates solubles, il forme avec ces sels un précipité blanc de sulfate de baryte, Ba O, SO^3, insoluble dans l'eau et les acides.

Le **Brômure de barium**, Ba Br, est, au contraire, assez soluble dans l'alcool. On le prépare facilement en mettant dans un verre à pied une petite quantité de brôme qu'*on recouvre d'eau*. On ajoute alors quelques petits fragments de baryte caustique, qui s'hydratent aussitôt et se combinent avec le brôme. On remue doucement avec une baguette de verre, et quand tout le liquide a pris une légère teinte rougeâtre *permanente*, on le décante dans une capsule de porcelaine, on l'évapore à sec, on le porte au rouge vif pour

décomposer le brômate qui s'est formé; le résidu, après refroidissement, est du brômure de barium pur, qu'on dissout dans l'eau distillée. Il peut servir à préparer tous les brômures métalliques à l'aide d'un sulfate soluble. Pour avoir du brômure de zinc, par exemple, on prendra équivalents égaux de brômure de barium et de *sulfate* de zinc ; il se forme du sulfate de baryte insoluble et du brômure de zinc en solution :

$$\underset{\text{Brômure de barium.}}{Ba\,Br} + \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{Zn\,O,\,SO^3} = \underset{\text{Sulfate de baryte.}}{Ba\,O,\,SO^3} + \underset{\text{Brômure de zinc.}}{Zn\,Br}$$

Même réaction avec tous les sulfates solubles. — On pourrait employer le brômure de barium dans le collodion.

MAGNÉSIUM.

Métal blanc d'argent, prenant un très beau poli ; se conserve bien dans l'air sec, s'oxyde à la surface dans l'air humide, mais ne se ternit pas plus vite que le zinc. Isolé pour la première fois par Davy, au moyen de la pile ; ensuite par M. Bussy, par l'action du potassium sur le chlorure de magnésium. Etudié dans ces derniers temps avec beaucoup de succès par M. H. Deville et plus récemment par T. L. P. — *Métal qui, à cause de sa légèreté extraordinaire, sa malléabilité, sa ductilité, sa tenacité, pourra devenir un jour fort utile à la construction des instruments photographiques.* Il ne pèse guère plus que les bois de chêne et

de gayac. Sa densité est 1.72 (1.75 Deville), tandis que l'aluminium pèse 2.62. L'aluminium est donc plus d'une fois et demie plus lourd que le magnésium.

Le magnésium ressemble extrêmement au zinc par ses propriétés physiques et chimiques, il fond comme le zinc et peut être distillé comme ce dernier. Ne s'oxyde pas dans l'eau à la température ordinaire; conduit très bien la chaleur et l'électricité; prend feu quand on le chauffe à l'air, et brûle en se transformant en magnésie blanche Mg O, produisant une flamme blanche éblouissante, pouvant servir à prendre des photographies pendant la nuit.

En contact avec d'autres métaux, le magnésium décompose assez facilement l'eau par un développement d'électricité; il en est de même du magnésium impur (T. L. P.). Le magnésium se prépare en décomposant le chlorure de magnésium par le sodium, comme dans la préparation de l'aluminium par le procédé de Deville, et avec les précautions indiquées par ce chimiste (1). On peut le fondre en culot sous un bain de chlorure de potassium fondu.

Magnésie, Mg O. — Poudre blanche, insipide, inodore, infusible, fort peu soluble dans l'eau, possédant une réaction alcaline. Elle s'hydrate dans l'eau en donnant Mg O, H O. — On la trouve dans la nature à l'état de *sulfate* dans plusieurs eaux minérales (par ex. à Epsom), c'est le *sel d'Epsom*; à l'état de *car-*

(1) *Annales de Chimie*, mars 1862.

bonate (dolomie, magnésite, etc.), à l'état de *silicate* (écume de mer, serpentine, etc.). On évapore les eaux des sources pour obtenir le sulfate (à Epsom et à Sedlitz, etc.) — On traite les carbonates avec l'acide sulfurique dans le même but.

On peut retirer économiquement la magnésie des roches serpentineuses : leur poudre est mise à digérer pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique, qui les décompose ; à la liqueur décantée on ajoute un peu de magnésie calcinée pour précipiter le fer et l'alumine, et on évapore jusqu'à cristallisation (T. L. P.).

Le Chlorure de magnésium, $MgCl, 6HO$, s'obtient en dissolvant la magnésie ou le carbonate dans l'acide chlorhydrique. Evaporé à sec, il se décompose en acide chlorhydrique et magnésie. Pour l'avoir anhydre, il faut évaporer la solution avec du chlorure d'ammonium (sel ammoniac), il se forme alors un sel double qui n'est pas décomposé par l'évaporation. Ou bien on chauffe au rouge un mélange intime de magnésie et de sel ammoniac. La chaleur chasse tout le chlorure d'ammonium et laisse le chlorure de magnésium anhydre (propre à obtenir le métal), qui fond et se prend en feuillets par le refroidissement. — Sel extrêmement soluble dans l'eau, déliquescent, et (comme tous les sels magnésiques) possédant un goût amer.

Iodure de magnésium, $MgIo + xHO$. — Sel très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; de là son usage fréquent en photographie pour sensibiliser le collodion.

C'est le sel hydraté dont on se sert. Pour le préparer, on chauffe du sulfate de magnésie dans une capsule de porcelaine au bain de sable, jusqu'à ce qu'il ait perdu l'eau qu'il contient, et qu'il ne reste qu'une masse blanche et sèche. On le pulvérise et on en mêle intimement 25 parties avec 32 parties d'iodure de potassium. On place le mélange dans une fiole sèche, et on verse dessus de l'alcool à 0.80 ; on agite et on laisse digérer pendant quelque temps. On sépare par le filtre le sulfate de potasse produit.

KIo	$+$	MgO, SO^3	$=$	KO, SO^3	$+$	$MgIo$
Iodure de potassium.		Sulfate de magnésie.		Sulfate de potasse.		Iodure de magnésium.

Le Brômure de magnésium est aussi soluble dans l'alcool et peut être préparé et utilisé de même.

Azotate de magnésie, $MgO, AzO^5 + xHO$. — Sel très déliquescent, difficile à cristalliser ; les cristaux s'humectent à l'air plus vite qu'aucun autre sel (Berzélius). — Par conséquent très soluble dans l'eau, et pouvant se dissoudre dans l'alcool aqueux, même dans l'alcool à 0.84, mais très peu soluble dans l'alcool anhydre. — Recommandé par T. L. P. pour préserver la sensibilité des plaques à collodion sec.

ALUMINIUM.

Métal blanc bleuâtre, très sonore, très léger, sa densité étant seulement = 2.62. Il ne s'oxyde ni à l'air,

ni dans l'eau, et n'est pas attaquable par l'acide nitrique à froid, mais l'est facilement par l'acide chlorhydrique et le sel marin ; très malléable. On l'extrait du chlorure double d'aluminium et de sodium, au moyen du sodium, par le procédé de M. Deville. — Métal très utile, à cause surtout de sa légèreté et sa résistance à l'oxydation atmosphérique.

Alumine, $Al^2 O^3$ (oxyde d'aluminium ; c'est un *sesquioxyde*, on ne connaît pas de protoxyde Al O). — En calcinant lentement l'alun ammoniacal et portant ensuite le résidu à une température rouge, on obtient l'alumine pure en poudre légère qui, soumise à la lévigation, est bonne pour polir les plaques. — Le *chlorure d'aluminium*, $Al^2 Cl^3$, ressemble au chlorure de magnésium, et comme lui est volatil. — L'*iodure* a été essayé dans le collodion. — L'*alun* est le sulfate double de potasse (ou ammoniaque) et d'alumine, il entre dans l'encollage du papier.

Le **Kaolin** est un silicate d'alumine provenant de la décomposition spontanée des roches feldspathiques (pegmatite, etc.), on en trouve aux environs de Limoges. C'est une terre très blanche, qui sert à fabriquer les meilleures porcelaines.— Employé en photographie pour décolorer les bains d'argent noircis par de la matière organique. Il est insoluble dans les acides. On s'en sert encore avec l'albumine ou la gélatine pour obtenir des papiers glacés (cartes-porcelaine), sur lesquels on obtient des épreuves très fines.

Verre. — L'alumine entre à l'état de silicate dans la

composition du verre, en même temps que les silicates de soude, potasse, chaux, plomb, etc. — Les verres à base de soude sont les plus fusibles ; à base de potasse ils le sont beaucoup moins ; le verre de Bohême, qui fond très difficilement, est à base de chaux. L'oxyde de plomb entre avec la *potasse* dans la composition du *cristal*. — On emploie le peroxyde de manganèse pour obtenir du verre incolore : le fer colore le verre en *vert*, et le manganèse en *violet-rouge*, deux teintes qui s'unissent pour donner du blanc. En fondant ensemble du verre *vert* à base de protoxyde de fer et du verre *rouge* à base de protoxyde de manganèse, on obtient un verre *incolore* (Liebig).

M. Kohn a proposé dans ces derniers temps, pour décolorer le verre, de petites quantités d'un mélange d'oxydes de nickel et d'antimoine. — En fondant ensemble 1 équivalent de sulfate de plomb, 1 équivalent de silice et 1/2 équivalent de carbone, on obtient un verre très blanc, très gras, qui, fondu avec du *groisil* de verre ordinaire, donne un verre superbe (L. Krafft).

Pour polir le verre, on emploie généralement soit de l'oxyde d'étain (potée d'étain), soit de l'oxyde ferrique rouge (rouge d'Angleterre, colcothar). Pour les verres des instruments d'optique, il faut un oxyde de fer extrêmement fin. Celui préparé en calcinant l'oxalate de fer, paraît être supérieur à tous les autres. Seulement cet oxyde, en pénétrant dans les pores du verre (où on peut les voir en grand nombre sous le microscope), donne un aspect jaunâtre au cristal.

L'oxyde d'étain n'a pas cet inconvénient, il est vrai, mais il est plus cher et ne polit pas aussi rapidement. D'après M. Pohl, l'oxyde de zinc peut rendre d'excellents services pour le polissage des verres d'optique. L'opération se fait rapidement et le verre acquiert un brillant et un feu qu'on n'obtient qu'avec l'oxyde d'étain le plus fin. Au microscope, on voit qu'un pareil verre est moins chargé d'oxyde de zinc que si l'on avait employé d'autres oxydes. On se sert de l'oxyde de zinc connu dans le commerce sous le nom de *blanc de neige*. Pour obtenir le *verre jaune* pour le laboratoire photographique, on se sert d'*oxydes* d'*antimoine*, de *zinc* et d'*urane*. Si ce verre est *jaune orangé*, il arrête complètement tous les rayons actiniques ; le verre *rouge* vaut mieux encore, mais il est fatigant pour les yeux. Le verre *jaune pâle* laisse toujours passer plus ou moins de rayons chimiques.

GLUCINIUM, ZIRCONIUM, THORIUM, CÉRIUM, YTTRIUM, LANTHANIUM, DIDYMIUM, TERBIUM, ERBIUM, NIOBIUM.

Tous ces métaux sont restés jusqu'à ce jour à l'état de curiosités scientifiques. — Ils ne sont d'aucun usage. — Ils ressemblent tous, plus ou moins, à l'aluminium, et, comme lui, prennent feu quand ils sont chauffés à l'air et se transforment en oxydes. — Le glucinium se rencontre à l'état de silicate dans l'*émeraude* ; le zirconium, dans la *zircone*, dans les granites

norwégiens et dans le sable noir de l'Australie; le thorium, aussi à l'état de silicate, dans la *thorite* et quelques autres minéraux rares; le cérium, dans la *cérite*. Le *niobium* accompagne souvent l'acide tungstique dans ses minéraux. — Les autres se trouvent dans la *gadolinite* et quelques autres silicates très rares et difficiles à se procurer.

MANGANÈSE.

Métal gris, qui fond un peu plus facilement que le fer, s'oxyde rapidement à l'air. — Sans usages. — Forme avec l'oxygène plusieurs oxydes Mn O (protoxyde), $Mn^2 O^3$ (sesquioxyde), $Mn O^2$ (bioxyde), $Mn O^3$ (acide manganique) et $Mn^2 O^7$ (acide permanganique), dont les deux derniers sont des acides métalliques. — Le peroxyde (bioxyde) de manganèse, $Mn O^2$, se trouve assez abondamment dans la nature. Il sert, comme nous avons vu, à préparer le chlore, le brôme, l'iode, etc. — C'est un produit fort important. L'oxyde naturel est rarement pur, mais on l'emploie tel qu'il est. — Quand on le calcine avec un alcali, tel que la potasse, il forme du *manganate de potasse vert*, $KO, Mn O^3$, qui, dissout, laisse déposer de l'oxyde de manganèse et devient d'un rouge pourpre magnifique. Cette solution pourpre est le *permanganate de potasse*. Les corps organiques, les protosels de fer et tous les agents réducteurs le décomposent

rapidement. — Son emploi est très utile dans quelques cas d'analyse. Cette solution peut servir pour mesurer l'actinisme des rayons solaires. (V. *molybdène.*) Le commerce le fournit sous forme de cristaux rouges cuivreux assez purs. Ces cristaux sont des prismes à *bases rectangulaires* terminés par un biseau (T. L. P.).

FER.

Métal blanc-gris, magnétique, inaltérable à l'air sec, s'oxyde dans l'air humide ; très ductile, donnant des fils d'une grande tenacité. On l'obtient en réduisant les oxydes de fer par le charbon à une haute température. Il contient le plus souvent de petites quantités d'autres métaux (vanadium, uranium, aluminium), ainsi que du carbone, du soufre, du silicium et du phosphore. Ce mélange constitue la *fonte.* Après avoir éliminé ces impuretés par le puddlage, etc., on obtient le *fer* du commerce qui, chauffé en contact avec du charbon et quelque substance azotée, absorbe une petite quantité de carbone et d'azote et devient *acier.* — On se sert de ce métal en photographie pour préparer le sulfate de protoxyde de fer (sulfate ferreux) et l'iodure de fer.

Avec l'oxygène, le fer forme le protoxyde Fe O, le sesquioxyde $Fe^2 O^3$ et l'acide ferrique $Fe O^3$. — L'*aimant* naturel (Fe^3O^4) peut être regardé comme un

composé de protoxyde et de sesquioxyde ($Fe\,O + Fe^2\,O^3$). — Le sesquioxyde existe en quantité énorme dans la nature, soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté. Il existe aussi des dépôts puissants d'aimant. Le fer se trouve encore à l'état de sulfure *(pyrite)*, qui sert quelquefois à fabriquer l'acide sulfurique au lieu du soufre.

Quand on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique, le plus possible à l'abri de l'air, on obtient le *protochlorure de fer*, $Fe\,Cl$; en ajoutant un alcali à sa solution, on obtient un précipité blanc sale de *protoxyde de fer*, $Fe\,O$, qui s'oxyde rapidement à l'air en devenant oxyde ferrique $Fe^2\,O^3$. — En attaquant le fer par l'*eau régale* ou par le chlore, on obtient le *chlorure ferrique*, $Fe^2\,Cl^3$, d'où les alcalis précipitent l'*oxyde ferrique* rouge hydraté, $Fe^2\,O^3$. — Pour obtenir le perchlorure de fer (chlorure ferrique) exempt d'acide libre, il faut l'évaporer à siccité et reprendre par l'eau. Ce sel est soluble dans l'alcool. — On a employé en photographie le *nitrate de protoxyde de fer*, $Fe\,O, Az\,O^5$, pour le développement des épreuves positives sur collodion. C'est un sel très peu stable, qui s'oxyde avec la plus grande facilité. On l'obtient en précipitant le sulfate de fer par le nitrate de baryte :

$$\underset{\text{Sulfate de fer.}}{Fe\,O, SO^3} + \underset{\text{Azotate de baryte.}}{Ba\,O, Az\,O^5} = \underset{\text{Azotate ferreux.}}{Fe\,O, Az\,O^5} + \underset{\text{Sulfate de baryte.}}{Ba\,O, SO^3}$$

On sépare le sulfate de baryte insoluble et on garde

la solution de nitrate ferreux à l'abri de l'air. On dit qu'il améliore la couleur des images.

Le Sulfate de protoxyde de fer, FeO, SO^3, est d'un emploi très fréquent; son seul défaut est de s'oxyder à l'air. Il se présente sous forme de cristaux verts, solubles dans deux fois leur poids d'eau, d'une saveur styptique; il n'est pas vénéneux et contient 7 équivalents d'eau. Exposés à l'air, les cristaux perdent leur transparence et se couvrent de taches ocreuses; en se dissolvant alors, ils laissent un dépôt de sous-sulfate de fer. — La solution s'emploie pour *faire sortir* (développer) les images sur collodion. On le prépare en traitant du fer par un mélange de 1 partie d'acide sulfurique, étendue de 9 parties d'eau, et faisant cristalliser. — C'est un agent réducteur (désoxydant) énergique. — Il existe dans le commerce trois variétés de sulfate de fer : la première, d'un bleu un peu verdâtre, a été cristallisée dans des liqueurs acides; la seconde, vert pâle, a cristallisé dans des liqueurs neutres; et la troisième, d'un vert émeraude, prend naissance dans des liqueurs qui contiennent beaucoup de sulfate ferrique (1).

On prépare très souvent ce sel en exposant à l'air des pyrites efflorescentes (pyrites blanches), ou des pyrites préalablement grillées, qu'on lessive après quelque temps. — Le produit ainsi obtenu est très

(1) On a substitué dernièrement à ce sel le *sulfate de fer et d'ammoniaque*. (V. pour ce sel, ainsi que pour les sels organiques de fer, la *partie org nique*.)

impur et tout à fait impropre à l'usage photographique. On ne peut pas non plus le purifier économiquement, à cause des nombreux métaux (zinc, manganèse, cuivre, alumine, magnésie, chaux, etc.) qu'il contient. — On obtient le sulfate de peroxyde, $Fe^2 O^3, 3 SO^3$, en ajoutant à une solution de sulfate de protoxyde de l'acide azotique, puis un peu d'acide sulfurique, et évaporant à sec jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs.

L'Iodure de fer, Fe Io, se prépare en chauffant 10 parties d'iode, 50 d'eau et ajoutant peu à peu 5 de limaille de fer. On a recommandé ce sel pour obtenir plus de rapidité. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution absorbe l'oxygène de l'air et dépose de l'oxyde de fer rouge. A cause de cela, on le conserve en contact avec un excès de limaille de fer. — On peut aussi le conserver dans un lieu *où il peut recevoir l'action de la lumière* (ce qui est le contraire de ce qu'on doit faire pour beaucoup d'autres préparations). En effet, dans l'obscurité il prend une couleur brune due à l'iode, qui est mis à nu en même temps que de l'oxyde de fer se dépose :

$$4\,Fe\,Io + O^3 = Fe^2 O^3 + Fe^2 Io^3 + Io$$

Iodure ferreux. Oxygène. Oxyde ferrique. Iode ferrique. Iode.

Le sesqui-iodure, $Fe^2 Io^3$, ainsi produit se réduit de nouveau sous l'influence de la lumière et en présence de l'iode libre (Gordon).

COBALT ET NICKEL.

Le cobalt est un métal gris, brillant, plus blanc que le fer, assez difficile à fondre. Le nickel ressemble plus ou moins au cobalt ; celui qui se trouve dans le commerce est le plus souvent jaunâtre. — Ces deux métaux ne sont pas très abondants. On les trouve, dans la nature, combinés à l'arsenic et au soufre sous forme d'arsénio-sulfures. — Ils s'accompagnent presque toujours, et on ne parvient à les séparer complétement que par un procédé assez long. — L'oxyde de cobalt, Co O, noir à l'état anhydre, donne une belle couleur bleue quand on le calcine en contact avec les composés d'alumine. Calciné avec l'oxyde de zinc, il produit une couleur verte. Ces deux couleurs servent en peinture, et la première dans les émaux pour colorer la porcelaine et le verre d'un beau bleu. Le chlorure de cobalt est bleu à l'état anhydre et rouge en solution ; il donne des cristaux rouges solubles dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que le brômure et l'iodure, qui ressemblent au chlorure. — Le nickel est utilisé dans l'industrie en alliage avec le cuivre sous forme de *maillechort*. On a employé le brômure et l'iodure de nickel en photographie. Les dissolutions de nickel sont vertes comme celles du cuivre. Ces sels se préparent comme ceux de cadmium, dont nous parlerons bientôt, avec le nickel qui se trouve dans le commerce.

ZINC.

Métal blanc, bleuâtre, fusible à 412° et se laissant distiller au rouge vif. A cette température, il brûle en contact avec l'air et se transforme en *oxyde de zinc* blanc, Zn O, tout à fait comme le magnésium. Le zinc se retire du *carbonate de zinc*, Zn O CO^2, ou du *sulfure de zinc*, Zn S (Blende), qui se trouvent dans la nature. Le *silicate de zinc* (calamine), qu'on rencontre aussi, est exploité quelquefois. — Le *chlorure de zinc*, Zn Cl, s'obtient en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique, c'est un liquide très difficile à cristalliser; par concentration il donne un corps gras *(beurre de zinc)* très fusible et volatil. Le *brômure* (Zn Br) et l'*iodure* (Zn Io) ressemblent tout à fait au chlorure. — On peut les obtenir en distillant équivalents égaux de sulfate de zinc desséché et d'un chlorure, iodure ou brômure alcalin. Le chlorure de zinc s'unit à l'alcool, et peut transformer l'alcool en éther, comme le fait l'acide sulfurique. On obtient l'iodure de zinc en dissolution, en mettant en contact du zinc en grenailles, de l'eau et de l'iode; on prend un excès de zinc. Cet iodure, qui s'emploie quelquefois dans le collodion, a été recommandé pour préparer l'iodure de potassium par double décomposition, au lieu de celui de fer. — L'*azotate de zinc*, Zn O, Az O^5, s'obtient en dissolvant le métal dans l'acide azotique et évaporant à cristallisation. Cristaux rectangulaires, aplatis, solu-

bles dans l'alcool, très déliquescents. Ce sel a été recommandé par M. Crookes pour préserver la sensibilité des plaques à collodion sec. (Voyez aussi *azotate de magnésie*). Le *sulfate de zinc*, Zn O, SO^3, ressemble au sulfate de magnésie. Uni au cuivre, le zinc forme le *laiton*. — L'oxyde de zinc, qui s'obtient en brûlant le zinc à l'air, ou en précipitant ses sels par un alcali ou un carbonate alcalin, recueillant le précipité, lavant, séchant et calcinant, sert à polir le verre (voyez *verre*, à l'article *aluminium*). — Les plaques de zinc sont utilisées dans le procédé de lithophotographie appelé *zincographie*.

CADMIUM.

Métal blanc, lourd, capable de prendre un beau poli, très malléable et très ductile; ressemble un peu à l'étain; tache le papier, etc., comme le plomb; se laisse couper et limer. Il est très fusible et se liquéfie dans une cornue de verre bien au-dessous de la chaleur rouge; à une température qui dépasse peu le point d'ébullition du mercure, il bout et se distille sous forme de gouttes.— Chauffé à l'air libre, il brûle et se transforme en *oxyde* brun Cd O, le seul oxyde qu'on connaisse. — Le cadmium est assez rare, il accompagne le zinc dans le blende, et se trouve encore à l'état de sulfure de cadmium dans un minerai vert-sale, nommé Greenockite (de la ville de Greenock,

en Ecosse). — Quand on distille le zinc après l'avoir réduit de ses minerais, le cadmium se distille le premier et on le condense à part. — On le sépare du zinc en solution *acide*, au moyen de l'hydrogène sulfuré, qui précipite le sulfure de cadmium jaune et laisse le zinc en solution. Ce dépôt est dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, et l'oxyde de cadmium précipité de la solution à l'état de carbonate (poudre blanche) par le carbonate de soude; ce carbonate étant chauffé avec du charbon dans un appareil distillatoire, le cadmium se réduit et se distille; on le condense dans un récipient refroidi. — Cette opération donne du cadmium chimiquement pur. — En France, le cadmium, à l'époque actuelle, coûte 12 fr. 50 c. la livre; en Angleterre il est un peu plus cher. Quand il est pur, il fait entendre un *cri* comme celui de l'étain lorsqu'on le plie. Herapath a indiqué comme moyen de juger de sa pureté, la possibilité de le couper avec des tenailles sans briser la partie moyenne.

Le **Chlorure de cadmium**, Cd Cl, se prépare en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique ou l'eau régale. Cristallise en prismes à quatre pans très-solubles dans l'eau. — On l'emploie dans certaines formules de collodion.

L'iodure de cadmium, Cd Io, est beaucoup employé en photographie pour sensibiliser le collodion; c'est un sel qui cristallise en tables à six pans, d'un aspect nacré, inaltérable à l'air; il est très soluble dans l'eau

et dans l'alcool, bien moins soluble dans l'éther. L'iodure du commerce contient quelquefois du zinc, alors les cristaux dégagent de l'iode libre quand on les dissout dans le collodion, tandis que l'iodure pur reste incolore si l'on a soin de garder le liquide dans un endroit frais et à l'abri de la lumière. — Ce sel n'est pas difficile à préparer ; les meilleures proportions de matière paraissent être les suivantes : — Dans un ballon de verre on verse un litre d'eau et 200 grammes d'iode, on ajoute 100 grammes de cadmium, soit en petits cylindres, soit en lames minces ; le ballon est placé sur un bain de sable légèrement chauffé (fig. 13), de manière que l'eau n'entre pas en

Fig. 13.

ébullition. On remue le tout de temps en temps; au bout de quelques heures, le liquide de rouge qu'il était devient incolore. On laisse refroidir, on sépare le cadmium non dissout. Il faut toujours laisser le cadmium en excès, parce qu'il peut servir de nouveau,

tandis qu'un excès d'iode (qui coûte plus cher) serait probablement perdu. On évapore le liquide dans une grande capsule de porcelaine à cristallisation. Quand le cadmium est impur, on peut employer le procédé suivant décrit par M. Van Monckhoven, dans le *Moniteur de la photographie* : — On dissout le métal dans l'acide sulfurique dilué. On laisse la solution pendant quelques jours en contact avec un excès de cadmium, qui précipite les métaux étrangers, surtout le cuivre (mais non le zinc), on filtre, on évapore, on laisse cristalliser. Les cristaux sont recueillis et séchés. On dissout 116 parties de ce sel dans le moins possible d'eau bouillante, et on ajoute à la solution 166 parties d'iodure de potassium dissout dans son poids d'eau chaude. On mélange bien les deux solutions, et on laisse reposer toute une nuit. Le lendemain, le sulfate de potasse produit est en majeure partie cristallisé, tandis que l'iodure de cadmium reste dans l'eau-mère. On évapore cette eau-mère et on traite le résidu sec par 3 parties d'alcool bouillant, qui dissout l'iodure de cadmium et le laisse déposer en cristaux très purs par le refroidissement. Voici la réaction :

$$CdO\ SO^3 + KIo = KO, SO^3 + CdIo$$

On emploie quelquefois le cadmium en lames minces pour produire l'iodure de cadmium dans le collodion même. On ajoute en même temps la quantité d'iode nécessaire : l'iodure se dissout à mesure qu'il se forme ; la décoloration des liquides indique

la fin de l'opération. Aussi emploie-t-on quelquefois le cadmium pour décolorer le collodion bruni par de l'iode libre (1).

Le **Brômure de Cadmium**, Cd Br, se prépare en plaçant dans un ballon 1000 grammes d'eau, 150 grammes de brôme et 100 grammes de cadmium. On bouche le ballon et on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours. Quand tout le brôme a disparu, on filtre et on évapore comme pour l'iodure. Cristaux blancs moins solubles dans l'eau et l'alcool que l'iodure ; solubles dans l'éther. On peut également préparer ce brômure par double décomposition, au moyen du sulfate de cadmium et du brômure de barium en poids équivalents :

$$\underset{\text{Sulfate cadmique.}}{CdO, SO^3} + \underset{\text{Brômure de bar.}}{BaBr} = \underset{\text{Brômure de cad.}}{CdBr} + \underset{\text{Sulf. baryt.}}{BaO, SO^3}$$

On sépare le sulfate de baryte insoluble par filtration, et on évapore, etc.

VANADIUM.

Métal blanc, très difficile à fondre ; ressemble au chrome et, comme lui, forme un acide, l'acide vana-

(1) L'iodure de cadmium contient quelquefois de l'oxy-iodure que l'alcool sépare en oxyde et iodure. Comme cet oxyde gâterait le collodion, il est bon de faire préalablement les solutions d'iodure de cadmium dans l'alcool et de les filtrer avant de les employer. On peut encore préparer cet iodure directement dans l'alcool et garder la solution pour iodurer le collodion.

dique $Vd\ O^5$ brun-rouge. Les solutions de ce dernier, en contact avec le zinc et l'acide sulfurique, produisent des liqueurs bleues dues à la formation d'un oxyde inférieur $Vd\ O^2$. — L'acide vanadique fait partie de quelques minéraux rares; mais il se trouve aussi très répandu (quoiqu'en fort petite quantité) dans toutes les argiles, les oxydes de fer naturels, le pechblende, etc., d'où on peut l'extraire sans difficulté (1). Il donne un verre d'un beau vert avec le borax et le sel de phosphore, ce qui conduit à penser qu'on pourrait l'utiliser dans les émaux, etc. — Le vanadate de potasse correspond au chromate potassique.

CHROME.

Métal d'un blanc grisâtre, magnétique, surtout à une basse température, plus difficile à fondre que le fer. — Le minerai de chrome le plus répandu est le *fer chromé*, combinaison d'oxyde de fer et d'*oxyde de chrome* ($Fe^2\ O^3$, $Cr^2\ O^3$) + Fe O, correspondant à l'aimant ($Fe^2\ O^3$ + Fe O). — En calcinant 2 parties de fer chromé avec 1 partie d'azotate de potasse dans un four à réverbère, on obtient le *chromate neutre de potasse*, KO, $\dot{C}r\ O^3$, qui est un sel jaune-serin, et en traitant la dissolution de ce sel par de l'acide azotique

(1) Voy. PHIPSON, *Journ. de la Soc. chim. Londres*, juillet 1863, et *Comptes-rendus de l'Acad. des Sc. Paris*, août 1863.

et évaporant, on obtient le *bichromate de potasse*, KO, 2 Cr O^3, qu'on purifie par des cristallisations successives. — Ce sel, mêlé à une matière organique, telle que la gélatine, sert de base à la plupart des procédés photographiques dans lesquels le dessin est formé par des poudres insolubles. Au contact des matières organiques et sous l'influence réductrice de la lumière, l'acide chromique Cr O^3 du bichromate perd de l'oxygène, et passe à l'état d'oxyde Cr O^2, qui est brun et insoluble ; si cette même action était poussée plus loin, on aurait l'oxyde de chrome vert Cr^2 O^3 ; c'est ce qui arrive, par exemple, quand on chauffe le bichromate avec du soufre.

URANIUM.

Se montre ordinairement sous forme de poudre noire, qui prend un éclat métallique blanc d'argent par la pression; s'obtient en réduisant le chlorure d'uranium par le sodium. Très difficile à fondre. Sans usages. L'uranium a été isolé en 1842 par M. Peligot. — Dans la nature, on le rencontre à l'état d'oxyde (pechblende), à l'état de phosphate combiné avec la chaux (uranite) ou avec le cuivre, etc. — C'est du pechblende qu'on tire l'*azotate d'urane*, sel qui sert à préparer tous les autres composés de ce métal. — Le pechblende est un minerai brun-noir, on le réduit en poudre fine et on le traite par l'acide azotique qui

dissout l'oxyde, et on évapore à siccité ; le résidu est repris par l'eau ; la solution, filtrée et évaporée, donne des cristaux d'azotate d'urane, $Ur^2 O^3$, $Az O^5 + 6 HO$, qu'on purifie par des cristallisations répétées. On peut aussi le dissoudre dans l'éther pour l'avoir chimiquement pur. — Ce sel se dissout très bien dans l'eau, l'alcool et l'éther. — Ses cristaux sont jaunes avec une teinte verdâtre. Sa solution dans l'éther dépose de l'oxyde d'urane vert, Ur O, sous l'influence de la lumière. — M. Nièpce de Saint-Victor a appliqué l'azotate d'urane à la photographie. Sous l'influence de la lumière, le peroxyde d'urane, $Ur^2 O^3$, est réduit à l'état de protoxyde d'urane, Ur O :

$$Ur^2 O^3 - O = 2 Ur O.$$

qui possède alors la propriété de réduire des sels d'argent et d'or, passant de nouveau à l'état de peroxyde $Ur^2 O^3$. — Ainsi un papier imprégné d'un sel d'urane donne des épreuves qui se développent dans une solution de nitrate d'argent ou de chlorure d'or.

Le sesquioxyde d'urane, $Ur^2 O^3$, est jaune, il sert à colorer le verre et la porcelaine ; tous ses sels sont *fluorescents*, ainsi que le verre jaune contenant de l'oxyde d'urane ; c'est-à-dire qu'ils ont la propriété d'allonger le spectre solaire visible, en faisant voir les parties ordinairement invisibles du spectre. Ainsi, en recevant l'image du spectre solaire sur une solution de sulfate ou de nitrate d'urane, ce spectre est beaucoup plus allongé du côté du violet que si on le rece-

vait sur un mur. Les cristaux de nitrate d'urane, secoués dans un flacon, émettent une belle lumière phosphorescente dans l'obscurité (T. L. P.) (1).

ÉTAIN ET ANTIMOINE.

Deux métaux assez abondants qui n'ont pas encore été utilisés directement en photographie. L'étain est blanc, brillant, très fusible, très malléable, fort peu ductile. Son *protoxyde*, Sn O, poudre blanche, est fort avide d'oxygène, ainsi que les sels qu'il produit. Le deutoxyde d'étain, $Sn\,O^2$ *(acide stannique)*, s'obtient en traitant le métal par l'acide azotique concentré. Le *chlorure d'étain*, Sn Cl, se présente sous forme de cristaux blancs, solubles, doués d'un énergique pouvoir de réduction. Il sert à reconnaître l'or dans les solutions acides en produisant un précipité pourpre (pourpre de Cassius). — Le *bichlorure d'étain*, $Sn\,Cl^2$, s'obtient par l'action de l'eau régale sur le métal. C'est un liquide fumant. Ces deux chlorures sont volatils. — On s'en sert en teinture.

L'antimoine est un métal blanc bleuâtre ou jaunâtre, cassant, il entre dans l'alliage qui sert à fondre les caractères d'imprimerie. Il forme trois combinaisons

(1) Les phénomènes de phosphorescence ont été étudiés en détail dans mon ouvrage : *la Phosphorescence* ou *l'Emission de lumière par les Minéraux, les Plantes et les Animaux* (en anglais). Londres, 1862.

avec l'oxygène : $Sb\ O^3$ *oxyde d'antimoine*, $Sb\ O^5$ *acide antimonique*, puis un troisième $Sb\ O^4$, *acide antimonieux*, qui se trouve abondamment dans la nature, à Bornéo; le minerai européen d'où on extrait l'antimoine est le sulfure $Sb\ S^3$ *(stibine)*. Le *protochlorure d'antimoine*, $Sb\ Cl^3$ (beurre d'antimoine), qui s'obtient en chauffant le sulfure naturel avec de l'acide chlorhydrique, ou mieux en attaquant l'antimoine par l'eau régale formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique, en évaporant à sec et en distillant le résidu, est un corps très avide d'oxygène. Il réduit les sels d'or à l'état métallique. — Le perchlorure $Sb\ Cl^5$ se prépare en faisant passer un courant de chlore sec sur le métal en petits fragments, comme pour le chlorure de phosphore.

TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE, OSMIUM, TANTALE ET TITANE.

Ces métaux sont assez rares et presque sans usages. Le tungstène se trouve dans la nature combiné à l'oxyde de fer et de manganèse dans le *wolfram*, et à l'état de *tungstate de chaux* dans le *sphène*.

L'*acide tungstique*, $Wo\ O^3$, est une poudre blanche très soluble dans l'ammoniaque. Chauffée cette poudre passe au jaunâtre; desséchée et exposée à l'influence de la lumière, elle devient souvent verdâtre. Si l'exposition a lieu lorsqu'elle est encore humide, telle qu'elle se précipite de ses solutions, elle devient bleue,

phénomène dû à sa réduction à l'état d'*oxyde de tungstène* $Wo\ O^2$.

L'acide molybdique, $Mo\ O^3$, poudre blanche soluble dans l'ammoniaque, qu'on obtient en grillant le sulfure de molybdène naturel $Mo\ S^2$, est aussi très sensible à l'action de la lumière. En dissolvant le molybdate ammonique, ou l'acide molybdique hydraté, dans un acide et introduisant du zinc dans la liqueur, elle devient bientôt bleue ; si on sépare alors le zinc et qu'on ajoute peu à peu une solution très étendue de permanganate de potasse, on ramène bientôt la solution bleue à l'état incolore, et le liquide incolore ainsi produit peut servir à mesurer l'intensité de l'action chimique des rayons solaires. A cet effet, on se procure une certaine quantité de cette liqueur incolore. On en prend *20 centimètres* cubes qu'on expose à l'action directe du soleil, dans un verre blanc, *pendant l'espace d'une heure*. Ensuite on note combien il faut d'une solution très étendue et acide de permanganate pour ramener la solution bleuie sous l'influence des rayons solaires, à l'état incolore (1). On verra que cette quantité diffère d'un jour à un autre, et mesure ainsi *l'actinisme* du jour qu'on expérimente. (T. L. P.)

L'osmium accompagne le platine dans ses minerais, il ressemble un peu à l'arsenic, et forme comme ce dernier un acide blanc, volatil et vénéneux. — Le

(1) On peut se servir d'une burette de Mohr ou d'une longue pipette graduée. — V. *Comptes rendus*, 1863, août.

tantale et le titane se trouvent à l'état d'acides dans la nature, et se rencontrent aussi dans les argiles, mais en fort petites quantités.

CUIVRE.

Métal rouge, malléable et ductile, très tenace, fond à 788° environ. Se trouve dans la nature à l'état métallique (Amérique-nord et Sibérie), à l'état de protoxyde $Cu^2 O$, à l'état de carbonate $Cu O, CO^2$ (malachite) ou de sulfure, etc. — Dissout dans l'acide sulfurique, il donne le *sulfate de cuivre* $Cu O, SO^3$, cristaux bleus magnifiques qu'on a ajoutés de temps en temps au sulfate de fer pour révéler l'image photographique (pourquoi ? je n'en sais rien); l'acide azotique l'attaque énergiquement en formant de l'azotate de cuivre. Il forme deux chlorures $Cu^2 Cl$ et $Cu Cl$; le second, calciné dans une cornue, donne du chlore et du protochlorure $Cu^2 Cl$ (nouvelle méthode de préparer le chlore). Les sels de deutoxyde sont ramenés à l'état de sels de protoxyde quand on les chauffe avec les matières organiques, telles que le sucre, etc. On a dit que le protochlorure de cuivre est sensible à la lumière. — Uni au zinc, le cuivre forme le *laiton*; allié à un peu d'étain il donne le *bronze*. Le sulfate de cuivre sert pour la reproduction galvanique des épreuves sur plaque. Tous les composés de cuivre sont vénéneux. — Ses sels donnent avec l'ammoniaque une couleur bleu-de-ciel (Voy. encore l'art. *argent*).

PLOMB.

Métal bleuâtre, très brillant, mais se ternit à l'air, très mou, fusible à 334°, malléable mais peu ductile. Se trouve dans la nature principalement à l'état de sulfure Pb S (galène), en cristaux cubiques bleus métalliques. S'oxyde à l'air par la calcination et donne le *protoxyde de plomb* Pb O ; c'est la *litharge* ou le *massicot* du commerce, sa couleur varie du jaune au rouge orangé. — Chauffée à l'air, la litharge absorbe l'oxygène et devient *minium* Pb O + Pb O^2; celui-ci, traité par l'acide azotique, laisse le *peroxyde* Pb O^2, et Pb O se dissout.

Levol a trouvé que la litharge *exposée à la lumière* sous l'influence de l'air humide et en présence d'une base, se convertissait en minium (1). Les meilleurs dissolvants du plomb sont l'acide azotique et l'acide acétique. L'azotate et l'acétate de plomb ont été employés en photographie pour accélérer la formation des images négatives. — Leur préparation ne présente aucune difficulté. — Pour obtenir le nitrate, on doit diluer l'acide azotique de deux fois son poids d'eau. L'iodure de plomb est peu soluble et *jaune*, ainsi que le *chromate* ; le *sulfate* et le *chlorure* sont des précipités blancs, le dernier se dissout quand on le remue dans beaucoup d'eau (ce qui le distingue du chlorure

(1) *Annales de chimie*, XLVII, p. 196.

d'argent). — Le *carbonate de plomb*, Pb O, C O^2, est blanc et insoluble, c'est la *céruse* (blanc de plomb). Tous les composés de plomb sont vénéneux.

BISMUTH.

Métal très fusible, blanc rougeâtre. Se trouve dans les roches le plus souvent à l'état pur, plus rarement à l'état de sulfure. Uni à l'étain et le plomb dans le rapport de 2 parties bismuth, 1 partie étain et 1 partie plomb, il constitue un alliage qui fond dans l'eau bouillante (métal d'Arcet ou de Newton) et qui peut servir à prendre des empreintes. — Les solutions de sels de bismuth sont précipitées en blanc par une addition d'eau.

MERCURE.

Métal blanc, légèrement bleuâtre, brillant, liquide à la température ordinaire, solide à — 40° au-dessous de zéro. Il émet des vapeurs sensibles à la température de l'été; ainsi si l'on suspend au-dessus du mercure une feuille d'or, elle ne tarde pas à blanchir. Il bout à 360°. Chauffé seulement à 50° ou 70°, il émet assez de vapeurs pour faire apparaître l'image daguerrienne en 2 ou 3 minutes. La présence de métaux étrangers dans le mercure empêche plus ou moins l'émission de vapeurs à la température ordinaire.

M. Barreswil a trouvé que cet effet était dû à la formation d'une couche d'oxyde du métal étranger qui recouvre la surface du mercure. — Le mercure *pur*, chauffé dans une capsule, doit se volatiliser sans laisser de résidu. Le mercure impur *fait la queue* quand on le fait courir dans une capsule, c'est-à-dire que les globules ne restent pas toujours ronds. — On purifie le mercure en le distillant dans une petite cornue de verre, en ayant soin de se garantir des vapeurs. — Le mercure dissout l'or et l'argent et s'*amalgame* plus ou moins facilement à la plupart des autres métaux. Il se trouve dans la nature quelquefois pur, mais plus souvent à l'état de sulfure Hg S *(cinabre)*, d'où on l'extrait par distillation du minerai mêlé avec de la chaux. — Le protoxyde de mercure $Hg^2 O$ est noir, le deutoxyde Hg O est rouge ; ils se précipitent avec ces couleurs de leurs sels. Le protochlorure, $Hg^2 Cl$ (calomel), est blanc et insoluble comme le chlorure d'argent ; le bichlorure, Hg Cl (sublimé corrosif), est un sel soluble *extrêmement vénéneux*. Il sert en photographie à blanchir les épreuves positives directes (sur verre), à donner plus d'intensité aux clichés trop faibles et à faire virer au rouge les épreuves positives fixées au chlorure d'or (Barreswil et Davanne). Le sel *pur* se volatilise *sans résidu* par la chaleur. On le prépare en mélangeant le sulfate de bioxyde de mercure, Hg O, SO^3, avec du sel marin, et chauffant dans une cornue. Le bichlorure de mercure se volatilise et se condense dans le col de la cornue sous forme de

poudre blanche, que l'on recueille pour la faire dissoudre dans l'eau, et cristalliser par évaporation. — Le *sulfate* s'obtient en traitant 4 parties de mercure par 5 parties d'acide sulfurique concentré à la température de l'ébullition, et desséchant le produit. Le bichlorure de mercure est soluble dans 16 fois son poids d'eau froide et dans 3 fois seulement d'eau bouillante; plus soluble dans l'alcool, qui en prend 43 pour cent à froid et 85 pour cent à chaud ; l'éther en dissout environ $^1/_3$ de son poids. — Ajouté à une solution d'albumine, ce sel produit sur-le-champ un précipité blanc floconneux qui est soluble dans un excès d'albumine. — Le blanc d'œuf sert de contrepoison du bichlorure de mercure. — Les cristaux de bichlorure de mercure ne noircissent pas au soleil, mais une dissolution de ce sel laisse déposer du protochlorure sous l'influence de la lumière , tandis que la solution devient acide.

Les deux *brômures* correspondent et ressemblent tout à fait aux deux chlorures. Les deux *iodures* sont insolubles. En précipitant une solution d'azotate de mercure par l'iodure de potassium, on obtient le bi-iodure, Hg Io, sous forme de poudre rouge, soluble dans un excès d'iodure de potassium. On a proposé d'utiliser cette réaction au lieu du bichlorure pour donner plus d'intensité aux épreuves négatives. La solution de Hg Io dans l'iodure de potassium donne une coloration jaune plus réfractaire aux rayons chimiques que la coloration *noir bleu* que donne le

bichlorure, par conséquent les épreuves positives prennent plus de vigueur.

Le chlorure de mercure ammoniacal *(précipité blanc)*, mélangé avec de l'iode et recouvert d'alcool, fait explosion spontanément au bout d'une demi-heure et avec un fracas épouvantable (1).

ARGENT.

Métal très blanc, d'un grand éclat, malléable et ductile, ne s'oxyde pas sous l'influence de l'air ni de l'humidité, mais bien sous l'action de l'ozone; le soufre et les vapeurs sulfureuses le ternissent également à la température ordinaire, il en est de même du chlore, du brôme et de l'iode. — Il fond à environ 1000° centigrades et peut se volatiliser, surtout dans un courant de gaz. — Dans la nature on le trouve à l'état *natif*, à l'état de *chlorure* et à l'état de *sulfure*, soit pur Ag S, soit combiné à d'autres sulfures. C'est ainsi qu'on trouve toujours une petite quantité d'argent dans la galène, le cuivre gris, etc. — En Europe on l'extrait presque toujours par *coupellation;* en Amérique, on l'obtient souvent de ses minerais par *amalgamation* au moyen du mercure. — L'argent chimiquement pur étant trop mou, n'est pas employé dans les arts; on l'allie, pour lui donner de la dureté, avec une certaine quantité de cuivre. Dans les mon-

(1) V. *Répertoire de chim. appliq.* 1862, p. 256.

naies françaises, la quantité de cuivre ne peut pas dépasser 10 *pour cent*. L'argent d'orfévrerie contient 5 *pour cent* de cuivre (premier titre) et 20 *pour cent* de cuivre (second titre). Les médailles sont ordinairement de premier titre d'orfévrerie. — Le *plaqué* dont on se sert pour les images de daguerréotype est une feuille mince d'argent appliquée sur une feuille de cuivre d'une certaine épaisseur. (On peut en séparer tout l'argent en le plongeant dans l'acide sulfurique un peu chaud et ajoutant peu à peu du salpêtre.) On peut préparer des plaques argentées en précipitant l'argent sur le cuivre au moyen d'un courant galvanique. A cet effet, on plonge la feuille de cuivre dans un bain de cyanure d'argent dissout dans le cyanure de potassium. Pour faire ce bain, on prend 2 grammes de cyanure d'argent, 10 gram. de cyanure de potassium et 250 gram. d'eau. A l'électrode positive de la pile est suspendue une plaque d'argent qui, en se dissolvant à mesure que l'argent se dépose, empêche le bain de s'apauvrir; l'électrode négative porte les plaques de cuivre, qu'on a soin d'enduire de graisse sur l'un de leurs côtés pour empêcher que le dépôt d'argent ne se fasse inutilement sur les deux surfaces.

La fig. 14 donnera une idée de l'appareil qu'il faut pour cela : P est une pile de Bunsen petite dimension; + est le pôle positif venant du charbon et communiquant avec une barre de laiton qui porte accrochée une lame d'argent plongeant dans le bain; — est le pôle négatif venant du zinc et communiquant avec la

barre de laiton qui porte accrochées 2 plaques de cuivre que l'on veut argenter.

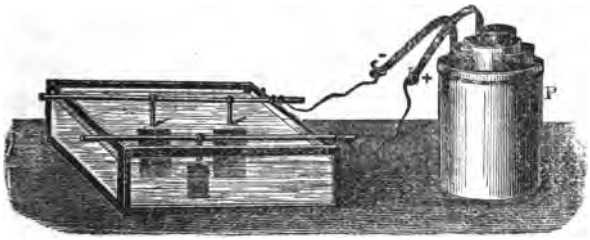

Fig. 14. Argenture galvanique des plaques.

Quand on expose des plaques ainsi produites et finement polies, à l'action du gaz chlore, il se forme à leur surface du chlorure d'argent, et *elles sont alors propres à obtenir des photographies avec les couleurs naturelles des objets.* — M. Nièpce de Saint-Victor et M. Ed. Becquerel ont obtenu déjà des images colorées.

L'argent se dissout dans le sulfate ferrique bouillant et se dépose en petits cristaux par le refroidissement.

L'argent métallique s'applique en couche mince sur le verre pour les usages d'optique par un autre procédé : — On se sert à cet effet d'une solution de nitrate d'argent ammoniacal mélangé soit avec $^1/_6$ à $^1/_8$ de son volume d'une solution aqueuse de sucre de lait contenant $^1/_{10}$ de son poids de ce sucre, soit avec l'acide tartrique, l'acide citrique ou quelque essence telle que celles de camomille romaine, de rue, de lavande, etc., ou bien avec de l'aldéhyde. Le plus pra-

tique de ces procédés (inventés par M. le baron Liebig et modifiés ensuite par d'autres chimistes) paraît être celui de M. Petit-Jean. — On prépare deux dissolutions argentiques. La première contient 100 grammes de nitrate d'argent, 62 grammes d'ammoniaque liquide et 500 grammes d'eau distillée; ce mélange est filtré. On l'étend ensuite de 16 fois son volume d'eau distillée, à laquelle on ajoute goutte à goutte, en agitant fortement, 7.5 grammes d'acide tartrique dissous dans 30 grammes d'eau. — La seconde liqueur ne diffère de la première que par une quantité double d'acide tartrique. — La glace, parfaitement polie et nettoyée, est placée sur une table métallique chauffée à 40° ou 50°, recouverte d'une toile cirée et parfaitement de niveau. On verse alors sur toute la surface du verre la liqueur première autant qu'elle peut en tenir sans en renverser ; au bout de 7 à 10 minutes on voit le dépôt qui commence à se former, et 10 à 15 minutes après l'opération est faite. On lève d'un côté la glace en lui laissant une pente, on la frotte avec une peau de chamois, et on jette de l'eau ordinaire un peu plus que tiède, pour enlever la poudre adhérente au verre. On remet immédiatement la glace dans sa position première et on verse dessus la deuxième liqueur, en 12 ou 15 minutes le dépôt est complet. On lave et on fait sécher la couche d'argent, qu'on recouvre d'une peinture composée de minium, d'huile siccative et d'essence; ou ce qui vaut mieux, peut-être, d'une mince couche de cuivre par le procédé galvanique.

Quand ces glaces sont bien argentées, elles laissent voir à travers le disque du soleil avec une teinte bleu d'azur. — Elles sont excellentes pour télescopes, la perte de lumière réfléchie à leur surface étant seulement de 9 p. 100 à un angle de 45°, tandis que dans un objectif de Frauenhofer cette perte est de 23 p. 100. — Les miroirs ordinaires formés par ce procédé paraissent préférables, sous bien des rapports, aux glaces étamées.

L'argent se dissout dans l'acide sulfurique bouillant, propriété qu'on met à profit dans le raffinage : en traitant l'argent par l'acide sulfurique concentré et bouillant, on le dissout, tandis que l'or reste. On précipite ensuite l'argent par des lames de cuivre. — L'acide chlorhydrique n'attaque l'argent que fort peu. L'acide sulfhydrique, au contraire, convertit la surface d'une lame d'argent en sulfure d'argent noir, Ag S, instantanément. — L'acide azotique est le meilleur dissolvant de ce métal.

Avec l'oxygène l'argent forme 3 oxydes : le *sous-oxyde* $Ag^2 O$, l'*oxyde* $Ag O$ et le *peroxyde* $Ag O^2$. — Le premier peut être obtenu en faisant arriver un courant d'hydrogène sur du citrate d'argent chauffé à la température de l'eau bouillante, il se forme de l'eau et du citrate de sous-oxyde d'argent. La dissolution de ce sel est brune ; la potasse en précipite le sous-oxyde sous forme de poudre noire, une faible chaleur le décompose en argent et oxygène. Il forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure brun $Ag^2 Cl$,

qui est le *sous-chlorure d'argent*, tandis que les autres acides le dédoublent en protoxyde qui se dissout et en argent métallique. — Ces deux corps, le sous-oxyde et le sous-chlorure d'argent, se forment tous les jours dans les opérations photographiques.

L'Oxyde d'argent, Ag O, s'obtient en précipitant le nitrate argentique par l'eau de baryte ou par de la potasse. Le précipité est gris olivâtre, et par une dessiccation à 60° devient brun foncé; c'est une base puissante, légèrement soluble dans l'eau pure et donnant à cette eau une réaction alcaline; insoluble dans la potasse, et formant avec l'ammoniaque un corps très dangereux, explosif, qu'on appelle *argent fulminant*. L'oxyde d'argent est soluble dans le nitrate d'ammoniaque, et l'on a formé ainsi un bain très économique pour sensibiliser le papier, contenant bien moins d'argent que le bain ordinaire et donnant cependant des résultats très satisfaisants. (1)

Le **Peroxyde d'argent**, $Ag\,O^2$, a été formé en décomposant une solution faible de nitrate d'argent par la pile. Il se dépose au pôle positif en aiguilles d'un gris noir.

Le **Sous-Chlorure d'argent**, $Ag^2\,Cl$, est brun-noir, il se forme comme nous avons vu ci-dessus, et encore par l'action de la lumière sur le chlorure d'argent mêlé à d'autres sels, à de la matière organique, etc. L'ammoniaque, l'hyposulfite de soude, le cyanure

(1) Voir *Moniteur de la Photographie*, 1868.

de potassium, le décomposent en chlorure d'argent Ag Cl qui se dissout, et en argent métallique qui reste :

$$Ag^2 Cl = Ag Cl + Ag.$$

C'est ce qui a lieu dans le fixage des épreuves photographiques.

Le **Chlorure d'argent**, Ag Cl, se prépare en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution d'un sel d'argent ou par l'action de l'eau régale sur le métal. C'est un précipité lourd, blanc, caséeux, insoluble dans l'eau et dans les acides, très soluble dans l'ammoniaque et dans les agents fixateurs (hyposulfite, cyanure, etc.) ; quand il est pur et sec, la lumière n'agit que fort lentement sur lui. En présence d'un sel d'argent soluble ou de la matière organique, ce chlorure noircit plus ou moins rapidement; en présence de l'acide nitrique concentré le noircissement est très lent, et en présence du chlore il est nul. Quand on attache une lame d'argent au pôle positif de la pile et qu'on la plonge dans un bain d'acide chlorhydrique (1 vol. d'acide plus 8 vol. d'eau), tandis qu'au pôle négatif une lame de platine plonge dans le bain, il se forme sur l'argent une couche de chlorure violacé, probablement du *perchlorure*, $Ag Cl^2$, correspondant au peroxyde $Ag O^2$, qui se forme dans les mêmes circonstances. On sèche la plaque, on la polit légèrement avec du coton. *Elle est alors propre à reproduire toutes les couleurs du spectre solaire.*

Le chlorure d'argent se forme (dans le papier, le collodion, etc.) toutes les fois qu'on met un sel d'ar-

gent en contact avec un chlorure soluble, tel que le chlorure de sodium, de potassium, d'ammonium, etc.

Le **Brômure d'argent**, Ag Br, se produit dans les mêmes circonstances que le chlorure auquel il ressemble. Il se forme quand on expose une plaque d'argent à la vapeur du brôme, par l'action du brômure de potassium sur les sels solubles d'argent, etc.; il forme un précipité jaunâtre qui se distingue de l'iodure par sa solubilité dans l'ammoniaque et dans le chlorure d'ammonium. Il se dissout aussi dans les agents fixateurs. — Les *sous-brômure* et *perbrômure* sont inconnus, mais il est presque certain qu'ils existent.

L'Iodure d'argent, Ag Io, comme les deux derniers composés, est insoluble dans l'eau et les acides, mais aussi *presque insoluble dans l'ammoniaque*. Il se prépare comme le chlorure, il est jaune et soluble dans les agents fixateurs, dans un excès d'iodure de potassium et dans le nitrate d'argent.

L'action de la lumière sur les chlorure, brômure et iodure argentiques est bien différente : le chlorure subit l'influence le plus vite en devenant violet, le brômure est réduit plus lentement en devenant gris, l'iodure n'est pas réduit du tout. — Quand ces 3 sels sont chacun en contact avec du nitrate d'argent, avec de la matière organique, ou avec certains autres sels, la lumière les affecte tous trois plus ou moins rapidement. On remarque alors que le chlorure noircit le plus vite, que l'action du spectre sur l'iodure ne s'étend que depuis les rayons invisibles jusqu'au quart

du rayon bleu, tandis que sur le brômure le spectre agit jusqu'au milieu du rayon vert (1).

En hiver, l'iodure d'argent dissout dans le nitrate se dépose quelquefois, par suite de l'abaissement de température, en cristaux sur les plaques et les gâte (Dornbach).

Quoique le brômure et l'iodure d'argent soient décomposés par le chlore à une température élevée, le chlorure d'argent est complètement décomposé par le brômure de potassium, et le brômure et le chlorure sont tous deux décomposés par l'iodure de potassium (Field).

Fluorure d'argent, Ag Fl. — Sel *très soluble dans l'eau,* se prépare en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide fluorhydrique. Le fluorure d'ammonium ou de potassium donne de la rapidité aux épreuves, probablement à cause de la formation d'un sel double d'iodure ou de chlorure et de fluorure d'argent plus ou moins insoluble. Le chlorure d'argent, précipité en ajoutant de l'eau de chlore à une solution de fluorure d'argent, retient de ce dernier et brunit sous l'influence de la lumière sans devenir violet ou noir. (T. L. P.)

Sulfure d'argent, Ag S. — Noir, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus.

Azotate d'argent, Ag O, Az O^5. — Cristaux anhydres, blancs, lourds, plus ou moins transparents et en lames aplaties ; leur dissolution ne rougit pas le

(1) Voy. un mémoire du Dr Vogel et *Moniteur de la photographie*, 1863 et 1864.

tournesol. Soluble dans son poids d'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool en dissout le quart de son poids à chaud, et $^1/_{10}$ seulement à froid. La lumière ne le décompose pas, à moins qu'il soit en contact avec une matière organique. Il fond sans se décomposer, mais une chaleur trop élevée le détruit. Il tache les doigts en *blanc* (chlorure d'argent), devenant violet et ensuite noir ; l'iodure de potassium enlève ces taches. On le prépare en dissolvant de l'argent dans de l'acide nitrique pur, étendu d'un même volume d'eau. On opère dans un ballon et on chauffe doucement. Quand la dissolution est opérée, on la verse dans une capsule de porcelaine et on évapore jusqu'à cristallisation. — Si l'argent employé contient du cuivre, on évapore la solution à sec et on fond le résidu, en le maintenant pendant quelque temps à une température *un peu inférieure au rouge sombre*. L'azotate de cuivre se décompose et laisse de l'oxyde de cuivre insoluble. La masse fondue, d'abord bleue, devient incolore en se séparant de l'oxyde noir de cuivre, et cesse de dégager des vapeurs rousses. On dissout alors dans l'eau, on sépare l'oxyde de cuivre et on fait cristalliser. — Ou bien on ajoute à la solution cuprifère tant soit peu de solution de potasse, qui précipite l'oxyde de cuivre hydraté bleu ; on cesse dès que le précipité devient brun. La liqueur filtrée ne contient plus que de l'azotate d'argent et une petite quantité d'azotate de potasse qui ne nuit pas. (Voyez *Partie analytique*, Essai de l'azotate d'argent.)

Dans les ateliers où l'on raffine l'or par l'acide nitrique, on obtient de grandes quantités de nitrate d'argent, qui entre dans le commerce presque au prix de l'argent qu'il contient. Il suffit souvent de faire recristalliser ce produit brut pour l'obtenir d'une pureté satisfaisante.

Azotite d'argent, $Ag\,O,\ Az\,O^3$. — L'argent en poudre fine se dissout dans l'azotate d'argent, en s'oxydant aux dépens d'une partie de l'acide azotique, et produit une dissolution jaune clair qui, évaporée et reprise par l'eau, donne de l'azotite neutre d'argent, $Ag\,O,\ Az\,O^3$, et un azotite basique insoluble et jaune. L'azotite d'argent se forme encore lorsqu'on chauffe au rouge l'azotate d'argent, et mieux encore en fondant ensemble, à la chaleur rouge, parties égales de nitre et d'azotate d'argent, et traitant la masse fondue par une petite quantité d'eau bouillante; par le refroidissement l'azotite cristallise en aiguilles cristallines, solubles dans 120 parties d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante. On l'a employé dans le bain pour négatifs, pour donner de l'intensité à l'image; mais on croit qu'il favorise la solarisation et la production d'épreuves voilées.

Sulfate d'argent, $Ag\,O,\ SO^3$. — Cristallise en prismes incolores, solubles dans 100 fois leur poids d'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau le précipite.

Hyposulfite d'argent, $Ag\,O,\ S^2\,O^2$. — Sel éphé-

mère qui prend naissance pour quelques moments quand on ajoute un hyposulfite soluble au nitrate d'argent. Le précipité jaunâtre noircit bientôt en se transformant en sulfure et acide sulfurique :

$$\underset{\text{Hyposulfite d'argent.}}{AgO, S^2O^2} = \underset{\text{Sulfure d'argent.}}{AgS} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^3}$$

mais avec un excès d'hyposulfite de soude cette décomposition n'a pas lieu : il se forme alors un *sel double* qui est stable, soluble, et qui contient 1 équivalent de sel d'argent pour 2 équivalents de sel de soude :

$$(AgO, S^2O^2, + 2NaO, S^2O^2)$$

Si l'hyposulfite alcalin n'est pas en excès, il peut se former un sel double à équivalents égaux, qui est peu soluble.

Carbonate d'argent, AgO, CoO^2. — Précipité blanc obtenu en ajoutant un carbonate soluble à un sel d'argent. Très peu soluble dans l'eau et dans le nitrate d'argent. Plus soluble dans une solution de nitrate d'ammoniaque et dans l'ammoniaque. Soluble dans les acides nitrique et acétique. Utile pour neutraliser un excès d'acide dans les bains d'argent.

Phosphates d'argent. — Nous avons le phosphate d'argent tribasique, le phosphate bibasique et le phosphate monobasique : $3AgO, PhO^5$ *(jaune)*, $2AgO, PhO^5$ *(blanc)*, AgO, PhO^5 *(blanc)*. — Ils s'obtiennent quand on ajoute les sels de soude correspondants à du nitrate d'argent. Ils ont été employés par M. Maxwel

Lyte, mais sans avantage, en introduisant dans le papier du phosphate de soude tribasique 3 Na O, Ph O^5, au lieu d'un chlorure. On peut fixer les épreuves obtenues, par une solution d'acide phosphorique sans autre agent fixateur.

RHODIUM, IRIDIUM, PALLADIUM, RUTHÉNIUM ET PLATINE.

Ces métaux, et encore l'osmium, s'accompagnent dans le *minerai de platine*, dont les gisements principaux sont à la Nouvelle-Grenade, au Brésil et aux Monts-Ourals, en Russie. — Ce minerai contient de 73 à 86 pour cent de platine. Les autres métaux sont donc assez rares. Le *palladium*, découvert par Wollaston, a été cependant employé dans les constructions des échelles astronomiques à cause de son inaltérabilité ; ce métal est cependant fort cher. — L'*iridium* a été utilisé dans ces derniers temps en alliage avec le platine, pour faire des creusets de laboratoire extrêmement réfractaires et inattaquables par presque tous les agents chimiques.

Le *platine* est le métal le plus lourd (densité 21.5) et le moins dilatable. Comme l'or, il n'est attaqué que par le chlore naissant (eau régale, etc.). La soude, la potasse, le lithine, l'arsenic, le phosphore, l'antimoine, l'étain, attaquent le platine à une température élevée et détruisent les creusets.

Le *bichlorure de platine*, Pt Cl^2, qui s'obtient comme le chlorure d'or, en dissolvant le métal dans l'eau

régale, donne des cristaux bruns-rouges, qui ont été quelquefois substitués au chlorure d'or dans les bains de virage. — Il en est de même du *chlorure de palladium*. Le chlorure de platine produit un précipité jaune dans les sels de potasse (chlorure de platine et de potassium) ; le chlorure double de platine et de sodium est soluble dans l'eau.

OR.

Métal jaune, brillant, se laissant couper avec un couteau (ce qui le distingue de la *pyrite*), se trouvant dans la nature toujours à l'état métallique ; le plus souvent allié à l'argent. Celui de l'Australie est un peu plus pur que celui de l'Amérique. — Extrêmement malléable, donnant des feuilles si minces, que la lumière les traverse facilement en prenant une teinte verte. C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux.

L'or n'est pas terni par l'acide sulfhydrique comme l'argent. — Il est dissout par le chlore et le brôme, mais l'iode ne l'attaque pas. — Le protosulfate de fer, le protochlorure d'étain et l'acide oxalique le précipitent de ses solutions à l'état métallique. La couleur du précipité dépend du degré de finesse des particules métalliques mises à nu. Ainsi, une dissolution de phosphore dans l'éther précipite l'or rouge de rubis ; le protochlorure d'étain, de l'or pourpre ; le sulfate de fer, de l'or brun, etc. — Toutes ces pou-

dres donnent de l'or métallique jaune et brillant par la fusion. La lumière et la chaleur décomposent facilement les sels d'or. — Le mercure s'amalgame avec l'or à froid. — Il résiste à l'action de l'air, de l'eau, des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc. — L'acide azotique, mêlé avec les acides chlorhydrique, iodhydrique, brômhydrique, forme des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant en chlorure, brômure ou iodure.

Les monnaies d'or, en France, sont au titre de $^{900}/_{1000}$. La loi accorde une tolérance de 2 millièmes, soit au-dessus, soit au-dessous de ce titre ; ainsi les monnaies comprises entre 898 et 902 millièmes ont un titre légal ; le reste est du cuivre. Les médailles sont ordinairement à $^{916}/_{1000}$. — L'or des bijoutiers a trois titres. Le plus employé est $^{750}/_{1000}$, la tolérance légale est de 3 millièmes au-dessous. — Les deux autres titres sont fort peu employés, ils sont 840 et 920 millièmes.

Chlorure d'or, $Au^2 Cl^3$ (perchlorure d'or). — Cristaux rouge orangé ou masse rouge brun. Déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Facilement décomposé par la chaleur. S'obtient en dissolvant l'or dans l'eau régale, formée de 1 partie d'acide azotique et 4 parties d'acide chlorhydrique. En évaporant doucement, il se produit des cristaux de *chlorhydrate de chlorure d'or* ($Au^2 Cl^3 + H Cl$), couleur jaune. C'est ce sel qu'on trouve habituellement dans le commerce. Si on continue à chauffer pour éliminer l'excès d'acide,

on obtient une masse brune, mais une partie du perchlorure passe à l'état de *protochlorure* insoluble dans l'eau, Au Cl. Ainsi donc on obtient soit un excès d'acide, soit une perte d'or. Voilà pourquoi M. Fordos a recommandé l'emploi de *chlorure d'or et de potassium*, qui s'obtient facilement et s'emploie à la même dose. — Ce sel peut être à base de potassium ou de sodium : le premier est ($K\,Cl + Au^2\,Cl^3 + 5\,HO$); le second, *chlorure d'or et de sodium*, est ($Na\,Cl + Au^2\,Cl^3 + 4\,HO$).

On prépare le premier en dissolvant 1 gramme d'or dans 1 gramme d'acide nitrique et 4 grammes d'acide chlorhydrique. On évapore à cristallisation et on étend d'un peu d'eau distillée, puis on ajoute 0.51 grammes de bicarbonate de potasse, et on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide. On dissout dans un peu d'eau distillée et on évapore de nouveau, après filtration sur l'amiante, pour faire cristalliser. Pour avoir l'autre sel, on substitue 0.73 grammes de carbonate de soude pur aux 0.51 du sel de potasse.

Hyposulfite d'or, $Au\,O,\,S^2\,O^2$. — Sel éphémère qui se décompose, aussitôt qu'il se produit, en or, acide sulfurique et soufre :

$$\underset{\text{Hyposulfite d'or.}}{Au\,O,\,S^2\,O^2} = \underset{\text{Or.}}{Au} + \underset{\text{Ac. sulfuriq.}}{S\,O^3} + \underset{\text{Soufre.}}{S}$$

Combiné avec l'hyposulfite de soude, il est stable : c'est le *sel d'or* de MM. Fordos et Gélis ($Au\,O,\,S^2\,O^2 + 3\,Na\,O,\,S^2\,O^2 + 4\,HO$). Quand on prescrit dans la

pratique 1 partie de chlorure d'or, on peut lui substituer toujours 1 partie 1/2 de cet hyposulfite double. — On l'obtient en ajoutant 1 partie de chlorure d'or en solution à 3 parties d'hyposulfite de soude, et en précipitant le composé en question par de l'alcool. On doit avoir soin d'ajouter le chlorure d'or à l'hyposulfite de soude, et non pas le sel de soude au sel d'or, parce que dans le dernier cas l'hyposulfite d'or, étant en excès, se décomposerait en déposant de l'or à mesure qu'il se forme. — L'*hyposulfite double d'or et de soude* cristallise en aiguilles fines, très solubles dans l'eau. Dans le commerce, il est souvent très impur, et ne contient quelquefois que des traces d'or (Hardwich).

IV

COMPOSÉS ORGANIQUES.

GÉNÉRALITÉS.

Les corps organiques contiennent tous du carbone et de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène, du carbone et de l'azote, de l'azote et de l'hydrogène ; du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, ou du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. — Ils s'unissent d'ailleurs aux éléments et aux composés inorganiques ou minéraux. — Ils sont tous destructibles par la chaleur, et le plus grand nombre noircissent (se charbonnent) quand on les chauffe suffisamment. Leur contact modifie quelquefois d'une manière remarquable les réactions des corps minéraux. Ainsi l'acide tartrique empêche la précipitation de l'oxyde de fer, le chlore uni aux composés organiques n'est plus précipité par l'azotate d'argent, etc. Plusieurs sont volatils, comme l'éther et l'alcool, et d'autres sont sublimables, comme l'acide *benzoïque*,

l'acide *pyrogallique*, l'*indigo*, etc. — Le plus grand nombre des corps organiques contiennent les trois éléments : carbone, hydrogène et oxygène, C, H et O (tels sont le *sucre*, l'*amidon*, l'*alcool*, etc., on les appelle « corps ternaires »), d'autres contiennent de plus l'azote et possèdent les 4 éléments C, H, O et Az (tels sont la *gélatine*, l'*albumine*, etc., on les appelle « corps quaternaires »).

Les *acides organiques* sont le plus souvent des corps ternaires, mais il y en a plusieurs qui contiennent de l'azote. Les *alcaloïdes* (tels que la quinine, la morphine, la nicotine, etc.) contiennent tous de l'azote.

On a constaté dans les composés organiques plusieurs corps qu'on appelle *radicaux composés;* ils fonctionnent tout à fait comme des corps simples, comme les métaux ou comme le chlore par exemple, et leur découverte a singulièrement facilité l'étude de cette partie de la chimie. — Pour donner une idée de ces *radicaux composés,* nous citerons l'*amide*, $Az H^2$, qui, en s'unissant à l'hydrogène, forme l'ammoniaque; le *cyanogène,* $C^2 Az$, qui en s'unissant à l'hydrogène forme l'acide cyanhydrique (prussique), et au potassium, le cyanure de potassium ; l'*éthyle,* $C^4 H^5$, qui uni à l'oxygène forme l'éther, etc.

Quant aux composés dans lesquels on n'a pas encore constaté la présence de radicaux, nous pouvons les diviser en corps *ternaires* (qui se divisent en corps acides et corps neutres) et en corps *quaternaires.*

Nous commencerons par les composés à radicaux.

AMIDE, $AzH^2 = Ad$.

L'amide est le radical qui existe dans l'ammoniaque et les composés ammoniacaux. Uni à 1 équivalent d'hydrogène, il constitue l'ammoniaque gazeuse et sèche, AzH^3, dont on emploie la dissolution aqueuse sous le nom d'*ammoniaque liquide*. $AzH^3 = AzH^2 + H$, de là l'ammoniaque s'appelle quelquefois *hydramide*. Uni à 2 équivalents d'hydrogène pour former AzH^4 ($AzH^2 + 2H$), il constitue l'*ammonium*. Tandis que l'*amide* se comporte en tous cas comme l'*oxygène*, l'ammonium se comporte comme un métal alcalin, comme le *potassium* par exemple ; avec l'oxygène, il forme AzH^4O, oxyde d'ammonium correspondant à l'oxyde de potassium (la potasse). Le chlorure d'ammonium est AzH^4Cl (autrefois on l'appelait hydrochlorate d'ammoniaque et l'on écrivait AzH^3, HCl). — Le sulfate est AzH^4O, SO^3. En un mot, tous les sels ammoniacaux contiennent le radical *ammonium* qui agit comme un *métal composé*, et s'unit même au mercure pour former un amalgame analogue à celui de potassium ou à celui de sodium.

L'amide entre dans une foule de composés, dont un grand nombre ne sont que des curiosités de laboratoire ; un des plus importants est l'hydramide, $AdH = AzH^3$, ou l'*ammoniaque*. C'est un gaz d'une odeur très forte et pénétrante qu'on peut recueillir sur le mercure, mais qui est extrêmement soluble dans l'eau.

Cette dissolution (ammoniaque liquide) se trouve dans le commerce dans un état de pureté suffisante pour les usages photographiques. On le prépare en chauffant le *sel ammoniac* (chlorure d'ammonium), AzH^4Cl, avec de la chaux éteinte. En petit, l'opération se fait très bien au moyen de l'appareil simple fig. 15 :

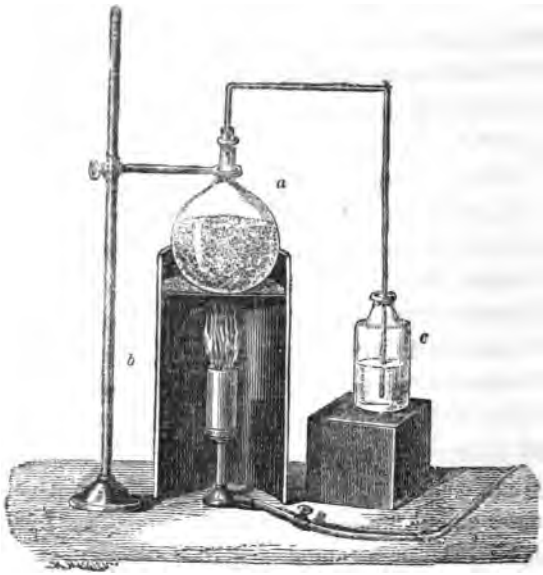

Fig. 15.

a est un ballon en verre contenant un mélange intime de sel ammoniac et chaux éteinte, parties égales de chaque; *b* est un cylindre en tôle ayant un fond rempli de sable (bain de sable) ou de pierre ponce, dans lequel se place le ballon. Ce dernier communique, au

moyen d'un long tube recourbé, avec le flacon *c*, contenant un poids d'eau distillée égal à celui du sel ammoniac employé. Le tube doit plonger *près du fond* du flacon. On peut, d'ailleurs, remplacer le bec à gaz par un petit fourneau ou par une lampe à esprit de vin. Il se dégage toujours beaucoup de vapeur d'eau pendant l'opération, de sorte que le flacon *c* ne doit pas être plus d'à moitié rempli au commencement. — La réaction est fort simple :

$$\underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{Az\,H^4\,Cl} + \underset{\text{Chaux.}}{Ca\,O} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{Ca\,Cl} + H\,O + \underset{\text{Gaz ammoniac.}}{Az\,H^3}$$

Le chlorure de calcium reste dans le ballon avec la chaux en excès. — La dissolution aqueuse de ce gaz ($Az\,H^3$, $H\,O$) peut être regardée comme un alcali, oxyde d'ammonium, $Az\,H^4\,O = Am\,O$, qui correspond à la potasse $K\,O$; ainsi, pour abréger, nous écrirons Am pour $Az\,H^4$.

Comme l'ammoniaque liquide dissout le chlorure d'argent avec la plus grande facilité, on peut l'employer pour fixer les épreuves positives sur papier, pourvu qu'on l'étende de 3 fois son volume d'eau, car, concentrée, elle est caustique comme la potasse et la soude. — On l'emploie souvent pour neutraliser les bains acides, ou pour enlever l'acidité des épreuves en les plongeant dans un bain d'eau rendue ammoniacale par un peu d'ammoniaque liquide. L'ammoniaque gazeuse bleuit le papier de tournesol rougi par un acide ; cette propriété, qui n'appartient à aucun

autre gaz, sert à le caractériser, et lui a fait donner le nom *d'alcali volatil*. La dissolution aqueuse (ammoniaque liquide) doit avoir une densité = 0.85 à 10° C, celle des pharmaciens n'a ordinairement que la densité 0.936, elle est donc plus pauvre en ammoniaque, car la densité de la solution *diminue* avec la quantité de ce gaz qui se dissout.

Sulfure d'ammonium, Am S. — S'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'ammoniaque. On prend deux verres d'égale capacité, on les remplit de la solution ammoniacale et on sature l'un de gaz sulfhydrique : il se forme alors Am S, HS, *sulfhydrate d'ammonium*. On y verse ensuite le contenu de l'autre verre qui neutralise l'acide sulfhydrique HS de ce composé et le transforme également en Am S. — D'ailleurs c'est le sulfhydrate Am S, HS qu'on a employé quelquefois en photographie pour noircir l'image sur collodion, en formant du sulfure d'argent qui est noir, et aussi comme réactif pour reconnaître l'argent dans quelques solutions, par le précipité noir de sulfure d'argent qu'il y produit.

Chlorure d'ammonium, Am Cl. — C'est le sel ammoniac du commerce. On le produisait autrefois presque exclusivement dans l'Egypte, en recueillant les produits volatils de la fiente des chameaux. Aujourd'hui on l'obtient en grande quantité et très pur, en décomposant le sulfate d'ammoniaque par le sel marin. On distille le mélange, et le chlorure d'ammonium se

volatilise, on le condense dans le récipient. Voici la réaction :

$$Am\,O, SO^3 + Na\,Cl = Na\,O, SO^3 + Am\,Cl$$

Sulfate d'ammoniaque. Chlor. sod. Sulf. de soude. Chl. d'ammonium.

Il est très volatil et se sublime en croûtes. Ou bien on condense le carbonate d'ammoniaque provenant de la distillation sèche des matières animales (cornes, sabots, os, etc.) dans de l'acide chlorhydrique. — Si on mêle du sulfate d'ammoniaque et du chlorure de sodium en solution, et qu'on évapore, c'est, d'après M. Pelouze, le chlorure ammonique qui cristallise le premier. — Le sel ammoniac du commerce obtenu par sublimation est presque toujours souillé de chlorure ferrique entraîné. On le purifie en y ajoutant avant la sublimation environ 5 pour cent de phosphate acide de chaux desséché, ou bien 3 pour cent de phosphate d'ammoniaque. Il se forme ainsi du phosphate de fer qui n'est pas volatil (Crace-Calvert).

Le chlorure d'ammonium pur doit pouvoir être volatilisé *sans résidu*, sur une lame de platine. — Poids pour poids, il contient plus de chlore que le sel marin. Très soluble dans l'eau ; assez soluble dans l'alcool. Il est préférable d'employer ce chlorure pour saler le papier, au lieu du chlorure de sodium ou de barium. Il n'est pas déliquescent.

Iodure d'ammonium, Am Io. — Ordinairement solide, sous forme de cristaux plus ou moins jaunâtres, se décompose plus ou moins facilement en présence

de l'humidité; on doit donc le sécher soigneusement et le garder en flacons bouchés à l'émeri et dans l'obscurité. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'iodure de potassium, et cette solution n'est pas précipitée par l'éther. On le prépare en décomposant l'iodure de fer ou l'iodure de calcium par le carbonate d'ammoniaque, filtrant, évaporant et séchant les cristaux dans le vide sur de l'acide sulfurique. Autrefois on l'obtenait au moyen du sulfure d'ammonium, mais cette méthode a été abandonnée. — Si les cristaux montrent de l'iode libre, on les en débarrasse en les agitant avec de l'éther. On prétend que ce sel donne plus de rapidité que l'iodure de potassium ; mais il paraît que les papiers préparés avec sa dissolution ne se gardent pas aussi longtemps que ceux à l'iodure de potassium. Si l'iodure d'ammonium contient du sulfate d'ammoniaque, ce dernier reste quand on traite le sel par l'alcool. On prétend que l'iodure d'ammonium fluidifie le collodion, tandis que l'iodure de cadmium l'épaissit.

Brômure d'ammonium, Am Br. — Sel cristallisable, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ces deux derniers liquides le dissolvent plus facilement que le brômure de potassium. Il se conserve mieux que l'iodure et ne se colore pas quand on le garde en flacon. — On a proposé une foule de moyens pour préparer ce sel. — Le plus simple consiste à décomposer le brômure de calcium par le carbonate d'ammoniaque. Il se précipite du carbonate

de chaux, et le brômure d'ammonium reste en solution.

MM. Barreswil et Davanne indiquent les procédés suivants : on met dans une petite capsule un peu de brôme, qu'on recouvre aussitôt d'une couche d'eau distillée, puis on ajoute peu à peu de l'ammoniaque goutte à goutte, jusqu'à disparition complète du brôme. Il se dégage beaucoup d'azote, et malgré la précaution de ne mélanger les liquides que *très doucement*, l'effervescence est souvent très vive. Le produit, évaporé à sec par une douce chaleur, donne du brômure d'ammonium pur. — L'autre moyen nous paraît meilleur : on mêle bien ensemble 3 parties de brômure de potassium et 2 de sulfate d'ammoniaque dans un mortier, on introduit le mélange dans une petite cornue et on sublime le brômure d'ammonium.

MM. Riegel et Engelhardt ont proposé la méthode suivante au moyen du sulfure d'ammonium : — On emploie 1 partie de brôme et 2 parties de sulfhydrate d'ammoniaque (sulfhydrate d'ammonium). Le produit constitue les $^5/_6$ du brôme employé. On introduit le brôme dans un ballon, on y ajoute 4 fois son volume d'eau, puis on verse peu à peu le sulfhydrate récemment préparé, on agite le mélange et on continue cette opération jusqu'à ce que le brôme ait disparu, et que le liquide lui-même ait perdu la coloration brune qu'il avait d'abord. Il est bon de faire bouillir, puis de filtrer. On évapore. Pendant l'évaporation le

liquide perd de l'ammoniaque et devient acide, on a soin de rétablir son alcalinité en ajoutant un peu d'ammoniaque diluée, et quand la dissolution a acquis une consistance de miel, on l'additionne encore de quelques gouttes d'ammoniaque, puis on l'abandonne à une douce chaleur, afin de l'obtenir sec. — D'après M. Hardwich, ce sel est préférable, pour le collodion, aux brômures de potassium ou de cadmium. — Il se trouve assez pur dans le commerce.

Fluorure d'ammonium, Am Fl. — On l'obtient en saturant l'acide fluorhydrique par de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque. S'emploie quelquefois comme le fluorure de potassium.

Sulfate d'ammoniaque, Am O, SO^3. — Sel qui se trouve abondamment dans le commerce, depuis qu'on recueille dans de l'acide sulfurique l'ammoniaque dégagée par la distillation de la houille dans la fabrication du gaz d'éclairage. — Cristallise facilement. Contient ordinairement du fer, qu'on peut en séparer en dissolvant le sel dans l'eau, précipitant l'oxyde de fer par un peu de carbonate d'ammoniaque et faisant cristalliser de nouveau. Sert à préparer beaucoup de composés ammoniacaux.

Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque (Fe O, Am O, $2 SO^3 + 6 HO$). — On a introduit dernièrement ce sel important dans l'usage photographique. Il remplit le même rôle que le sulfate de protoxyde de fer, mais il présente sur lui un avantage incontestable, c'est de ne point s'oxyder à l'air. Pour

l'obtenir, on dissout dans l'eau et à l'aide de la chaleur 1 équivalent (139 parties) de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, et 1 équivalent (66 parties) de sulfate d'ammoniaque. On filtre et on évapore jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi des cristaux durs, vert-clair, transparents, très nets, contenant 1 équivalent de sulfate de fer, 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque et 6 équivalents d'eau. — Ce sel se conserve à l'air sans altération, peut être desséché à l'aide de la chaleur et se réduire en poudre. Il n'est pas efflorescent et n'attire pas l'humidité. Il doit sans doute ces propriétés précieuses à sa grande cohésion. Les cristaux sont si durs, que ce n'est pas toujours sans danger pour la capsule en porcelaine où on les a produits qu'on parvient à les détacher. Quand la cristallisation a été confuse ou que le sel s'est déposé sans cristalliser, sa couleur est plus claire, mais alors il retient toujours un peu d'eau-mère (Mohr).

Carbonates d'ammoniaque. — Il y en a plusieurs : celui dont on se sert dans les laboratoires est le sesquicarbonate 2 Am O, 3 CO^2 ; il s'obtient par la distillation des matières animales, cornes, sabots, etc., ou bien en chauffant ensemble du carbonate de chaux et du sulfate (ou chlorure) d'ammoniaque. C'est le sel volatil d'Angleterre. Odeur ammoniacale, soluble dans l'eau, volatil, se comporte comme le carbonate de potasse ou de soude.

Azotate (nitrate) d'ammoniaque, Am O, Az O^5. — Sel très intéressant en photographie, en ce qu'il

dissout l'oxyde et le carbonate d'argent. On prétend, en Amérique, qu'en saturant une solution de ce sel par de l'oxyde d'argent récemment précipité, on obtient pour sensibiliser le papier un bain d'argent fort économique, qui donne de bonnes épreuves avec une quantité d'argent relativement très petite. Ce sel se produit dans tous les bains d'azotate d'argent où l'on plonge des préparations contenant du chlorure, brômure ou iodure d'ammonium. — Cristallise facilement en longues aiguilles. On le prépare en saturant l'acide azotique avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque.

CYANOGÈNE, $Cy = C^2 Az$.

Le cyanogène est un radical composé, découvert par Gay-Lussac ; il contient 2 équivalents de carbone et 1 équivalent d'azote. Il fonctionne tout à fait comme le chlore ; produisant avec l'hydrogène l'acide cyanhydrique $Cy H$, correspondant à l'acide chlorhydrique $Cl H$, et une série de cyanures correspondant aux chlorures, dans lesquels l'hydrogène H est remplacé par un métal quelconque. — Le cyanogène est un gaz combustible, brûlant avec une flamme pourpre ; on l'obtient en chauffant le cyanure de mercure : les cyanures alcalins chauffés à l'air absorbent de l'oxygène et se transforment en cyanates; l'acide cyanique $Cy O$ est l'oxyde de cyanogène. En chauffant doucement le cyanure de mercure avec de l'iode, il se sublime de

longues aiguilles cristallines fort belles, c'est le *cyanure d'iode* ou *iodure de cyanogène* Cy Io. Ce corps, *très délétère* comme la plupart des composés de cyanogène, est sans usages. Cependant lorsqu'on décolore peu à peu une dissolution d'iode par une dissolution de cyanure de potassium, et qu'on s'arrête juste sur la limite de saturation, on obtient un liquide contenant à la fois de l'iodure de cyanogène et de l'iodure de potassium; c'est ce qui arrive aussi quand on ajoute de l'iode libre à un bain contenant du cyanure de potassium. On se sert d'un tel mélange pour faire virer les épreuves positives, ou pour faire les épreuves négatives rapides sur papier. — L'*acide cyanhydrique* Cy H (acide prussique) est dégagé chaque fois qu'on traite un cyanure par un acide, il a une odeur qui rappelle celle des amandes amères, sa vapeur prend de suite à la gorge. C'est un corps gazeux qui peut être condensé ou dissout dans l'eau comme l'acide chlorhydrique. C'est peut-être le poison le plus terrible et le plus prompt que l'on connaisse.

Le **Cyanure de potassium**, K Cy, comme tous les cyanures, forme très facilement des sels doubles avec d'autres cyanures. Le cyanure de fer et de potassium (*ferrocyanure de potassium* 2 K Cy + Fe Cy) est un exemple de ces sels doubles. Ce ferrocyanure de potassium prend naissance quand on calcine dans des vases en fer les matières animales azotées, à l'abri de l'air, avec de la potasse ou du carbonate de potasse *sec* (s'il y avait de l'*eau*, l'azote au lieu de former du cyano-

gène donne de l'*ammoniaque*); on trouve ce ferrocyanure de potassium dans le commerce en beaux cristaux jaunes (prussiate jaune), ordinairement assez pur. — En le calcinant à l'abri de l'air avec du carbonate de potasse, on forme le cyanure de potassium. On calcine au rouge dans une cornue de porcelaine ou de grès ou dans un creuset :

1. $(2\,KCy + FeCy) = 2\,KCy + FeC^2 + Az$

Ferrocyanure de potassium.	Cyanure de potassium.	Carbure de fer.	Azote.

2. $(2\,KCy + FeCy) + KO, CO^2 = 3\,KCy + FeO + CO^2$

Ferrocyanure de potassium.	Carbonate de potasse.	Cyanure de potassium.	Oxyde de fer.	Acide carboniq.

1. a lieu quand on calcine le sel seul ; 2. quand on calcine avec le carbonate de potasse. Dans ces cas le cyanure de potassium produit est tantôt disséminé dans la masse du carbure de fer FeC^2, tantôt il se réunit au fond de la cornue sous forme de masse blanche cristalline. On traite cette masse par l'eau et on fait cristalliser le cyanure dissout. Quand on opère avec le carbonate de potasse, le mieux est de prendre 8 parties de ferrocyanure, 3 parties de crême de tartre grillé (carb. de pot.) et une partie de charbon. L'addition de charbon prévient la formation d'une certaine quantité de cyanate de potasse $KO\ CyO$, par l'action de l'air, ce qui est une perte, car ce cyanate se décompose en carbonate en dégageant de l'ammoniaque, dès qu'on traite la masse par l'eau.

Le cyanure de potassium est un sel *extrême-*

ment vénéneux, aussi faut-il le manier avec les plus grandes précautions, et n'y toucher jamais si l'on a des égratignures aux mains. — Il a une réaction alcaline ; dégage dans l'air humide une odeur d'acide prussique, parce qu'alors il est décomposé par l'acide carbonique de l'air ; très soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu ; se dissout un peu dans l'alcool à 78.

Sa dissolution dans l'eau se décompose lentement à l'air et se transforme en carbonate de potasse, tandis que l'acide cyanhydrique se dégage. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se change en ammoniaque et formiate de potasse (Pelouze). — Le sel commercial est souvent assez impur, surtout celui qui n'est pas cristallisé.

L'usage du cyanure de potassium pour fixer les épreuves photographiques est devenu assez commun, parce que ce sel dissout les sels d'argent insolubles beaucoup plus rapidement que ne le fait l'hyposulfite. Il dissout également bien les chlorure, iodure, brômure et cyanure d'argent, et on l'a employé avec avantage pour fixer les négatives, surtout les épreuves sur collodion. Comme les autres solutions alcalines, il soulève les couches d'albumine étendues sur les glaces et permet de les détacher facilement. En fixant l'image négative, il la réduit et la blanchit, et la transforme ainsi en positive. On ne peut l'employer pour épreuves positives sur chlorure d'argent, ni même après le développement des épreuves, à moins qu'il

ne soit très dilué ; parce qu'il attaque l'image ; la transforme en cyanure d'argent et la dissout. — La facilité avec laquelle ce sel dissout plusieurs oxydes métalliques l'a fait employer dans la galvanoplastie. — On peut purifier le cyanure de potassium en le dissolvant dans le sulfure de carbone, qui le dissout assez bien.

Bleu de Prusse. — Quand on ajoute une solution de ferrocyanure de potassium à un sel de peroxyde de fer (chlorure ferrique, par exemple), il se forme un précipité bleu ($3\,Fe\,Cy + 2\,Fe^2\,Cy^3$) composé de 3 équivalents de protocyanure de fer unis à 2 équivalents de sesquicyanure. C'est le bleu de Prusse. Ce composé est soluble dans l'oxalate d'ammoniaque, et un papier trempé dans cette solution est sensible à l'action de la lumière.

Nota. — A Newcastle, en Angleterre, on prépare depuis assez longtemps le cyanure de potassium au moyen de l'azote de l'air, en faisant passer un courant d'air sur du charbon imprégné d'une solution de carbonate de potasse, et chauffé ensuite au rouge blanc dans un tube vertical en briques réfractaires passant à travers un fourneau. En traitant ensuite le charbon par l'eau, on dissout une grande quantité de cyanure de potassium. — En France, on a substitué dernièrement la baryte au carbonate de potasse dans quelques essais de ce genre. — Dernièrement encore, M. Clark a fait breveter un autre procédé : on réduit en poudre le carbonate de potasse, de soude ou de baryte, on le mélange avec du charbon, du goudron et de la sciure

de bois pour rendre la masse poreuse, et on introduit la matière dans un tube chauffé au rouge sombre. On y fait arriver un courant d'*ammoniaque* sèche. Lorsque l'opération est bien conduite, l'ammoniaque se trouve complétement absorbée, et 90 pour cent des carbonates employés sont transformés en cyanures. On peut obtenir les ferrocyanures correspondants en faisant bouillir ces cyanures avec de la limaille de fer.

Cyanure d'argent, Ag Cy. — Précipité blanc, insoluble dans l'eau, très soluble dans le cyanure de potassium, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique le décompose en chlorure d'argent et acide cyanhydrique. *Sensible à l'action de la lumière.* S'unit au cyanure de potassium ou de sodium pour former des sels doubles *insensibles à l'action de la lumière,* et ne tachant ni le papier ni la peau. (Voy. BAUP. *Ann. de chim. et de phys.*, CCLIII, 462, 1859.)

Sulfocyanogène *(sulfure de cyanogène, rhodanogène)*, Cy S^2 = C^2 Az S^2. — Le cyanogène uni au soufre forme un composé extrêmement remarquable, qui fonctionne comme corps simple, c'est-à-dire qui est encore un *radical composé.* A cause de cela, on l'a nommé *rhodanogène* Rd, car les sulfocyanures (rhodanures) produisent une coloration rouge-sang avec les persels de fer (chlorure ferrique, etc.) — Le sulfocyanogène s'unit à l'hydrogène pour former l'acide sulfocyanhydrique Cy S^2 H, et aux métaux pour former les sulfocyanures, où l'hydrogène H est remplacé

par un métal quelconque. Ce corps fonctionne donc comme le cyanogène, c'est-à-dire comme le chlore, l'iode, le brôme.

Sulfocyanure de potassium, K Cy S^2 (rhodanure de potassium). — S'obtient quand on chauffe le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) avec du soufre. On prend 46 parties de ferrocyanure, 32 de soufre et 17 de carbonate de potasse pur ; on fait fondre à une chaleur modérée, qu'on ne pousse jusqu'au *rouge sombre qu'à la fin de l'opération.* La masse refroidie est bouillie avec de l'eau, la solution filtrée et évaporée dépose des prismes striés ressemblant au salpêtre, dont ils ont le goût. On peut le purifier en le dissolvant dans l'alcool et le faisant cristalliser de nouveau. Ce sel, comme tous les sulfocyanures solubles, donne dans les persels de fer une coloration rouge-sang (caractère distinctif). — Le *sulfocyanure d'argent* forme un précipité blanc, caséeux, soluble dans un excès de sulfocyanure de potassium. Ce sel, mais surtout le sulfocyanure d'ammonium, a été proposé dans ces derniers temps par M. Meynier, pour remplacer le cyanure de potassium. Les sulfocyanures ne sont pas vénéneux.

Sulfocyanure d'ammonium, Am Cy S^2 = (Az H^4, C^2 Az S^2). — Recommandé par M. Meynier pour remplacer le cyanure de potassium pour le fixage des épreuves; découvert par T. L. P. dans les résidus de la purification du gaz d'éclairage, mais en trop petite quantité pour qu'il puisse en être retiré économi-

quement. — On le prépare assez facilement au moyen du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. On prend : ammoniaque du commerce, 1500 parties ; sulfure de carbone, 200 parties; alcool à 86°, 1500 parties. Le sulfure de carbone se dissout de suite en grande partie, le mélange se colore en jaune orangé. On l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, et au bout de ce temps on l'agite ; le sulfure de carbone achève de se dissoudre, alors on distille la masse liquide et on recueille les deux premiers tiers, qui renferment presque tout l'alcool mêlé à une forte proportion de sulfhydrate d'ammoniaque et propre à servir à d'autres opérations; le dernier tiers restant dans la cornue contient le sulfocyanure d'ammonium. On l'évapore à feu doux. Ce sel donne de très beaux cristaux ; le rendement en sulfocyanure doit être égal au poids du sulfure de carbone employé (Millon) (1). — Le chlorure d'argent et le sulfocyanure d'argent, $Ag\ Cy\ S^2$, sont très solubles dans les sulfocyanures que nous venons de décrire, avec lesquels le dernier forme des sels doubles comme nous l'avons vu pour le cyanure et l'hyposulfite d'argent. De là et parce que ces sulfocyanures *ne sont pas vénéneux*, leur emploi tout récent pour fixer les épreuves. Le sulfocyanure de sodium existe dans la salive des mammifères, surtout dans la salive du mouton et dans celle de l'homme.

(1) Voy. aussi Gélis, *Journal de pharmacie*, tome XXXIX, 1861.

Les sulfocyanures alcalins sont très solubles dans l'eau et assez solubles dans l'alcool.

ÉTHYLE, $C^4 H^5$.

L'éthyle est le radical qui entre dans la constitution de l'*éther*, oxyde d'éthyle $C^4 H^5$, O, et de l'alcool, hydrate d'oxyde d'éthyle $C^4 H^5$, O + HO = $C^4 H^6 O^2$. — Le chlorure d'éthyle est $C^4 H^5$, Cl; le cyanure $C^4 H^5$, Cy; l'iodure $C^4 H^5$, Io, etc.

Ether (oxyde d'éthyle), $C^4 H^5$, O, appelé quelquefois (à tort) « *éther sulfurique*, » parce qu'on l'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

Propriétés. Liquide très fluide, incolore, qui réfracte fortement la lumière, possède une odeur et une saveur particulières, pénétrantes; à la température ordinaire sa densité = 0.713; très volatil, bout à 35°; sa vapeur est très lourde, très inflammable, brûle avec une flamme brillante; le mélange de cette vapeur avec l'air est très explosif. Il faut éviter de travailler avec l'éther près du feu ou d'un corps allumé, car *sa vapeur prend feu même très loin du vase qui l'émet*. Par l'évaporation, il produit beaucoup de froid (1); évaporé sur un verre, l'humidité de l'air se condense sur ce dernier. — Respiré en certaine quantité, il produit l'insensibilité (anesthésie). La meilleure manière de préparer

(1) M. Harrison de Melbourne (Australie) a mis cette propriété à profit pour avoir de la glace à très bon marché; son appareil a fonctionné à Paris en 1857-58; après avoir produit le froid l'éther est condensé, de sorte qu'une petite quantité sert indéfiniment.

l'éther est sans doute en faisant arriver lentement, et d'une manière continue, un courant d'alcool dans de l'acide sulfurique concentré et chaud. La température du mélange doit être maintenue pendant toute l'opération à 140° centigrades. — On mélange avec précaution 9 parties d'acide sulfurique concentré et 5 parties d'alcool à 85 pour cent, et on chauffe jusqu'à l'ébullition, c'est à dire à 140°, dans un appareil distillatoire muni d'un bon réfrigérant, et pendant cette opération on fait continuellement arriver dans le mélange une

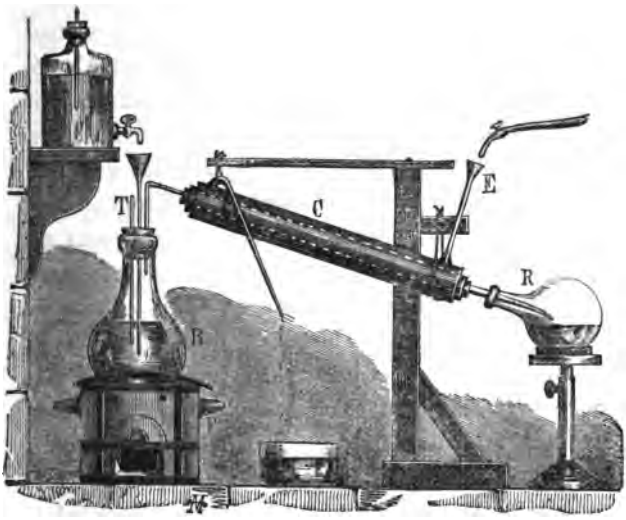

Fig. 16.

quantité d'alcool précisément égale à celle du liquide qui se distille. Il passe de l'eau et de l'éther ; l'acide reste

dans le ballon sans altération, et peut ainsi servir à transformer des quantités indéfinies d'alcool en éther. — Voici en quelques mots la description de l'appareil nécessaire à cette opération (fig. 16) : F petit fourneau qui chauffe le ballon B. — Celui-ci porte un large tube à entonnoir, un thermomètre T, et un tube courbé à dégagement (1), qui se rend dans le réfrigérant C. A est le vase à alcool, il porte un bouchon à travers lequel on passe un tube ouvert aux deux bouts, qui plonge presque jusqu'au fond, et un robinet permettant de régler l'écoulement. R est le récipient. Pendant toute la durée de l'opération, on fait venir un courant d'eau froide par l'entonnoir E, cette eau traverse le réfrigérant et se rend dans un seau. Le thermomètre doit constamment marquer 140° ; s'il marque moins, il y a de l'alcool qui distille ; s'il marque plus, il y a de l'alcool de perdu, car il se forme de l'hydrogène carboné gazeux. En réglant avec soin l'écoulement de l'alcool et soignant le feu, on parvient à tenir le thermomètre à la température fixe de 140°. — Voici la théorie : le mélange d'alcool et d'acide sulfurique donne naissance à *l'acide sulfovinique* ($C^4 H^5 O, SO^3 + HO, SO^3$) qui se décompose à 140° en éther $C^4 H^5 O$, et acide sulfurique $SO^3 HO$. — Le produit qui distille forme deux couches : une supérieure formée d'éther saturé d'eau et contenant aussi de l'alcool, et une inférieure d'eau, contenant également de l'al-

(1) Ce tube doit être un peu plus large qu'il n'est représenté dans le dessin.

cool. Sur 100 parties, les deux couches réunies contiennent 65 d'éther, 18 d'alcool et 17 d'eau, généralement. On sépare la couche supérieure qu'on distille au bain-marie, en ménageant la température et en se rappelant que le point d'ébullition de l'éther est 35°, celui de l'alcool 80°, et celui de l'eau 100°. — Pour bien faire, il faut employer un thermomètre qui plonge à travers le bouchon de la cornue ou du ballon, mais qui ne pénètre pas dans le liquide; il doit indiquer 35° à 40°, température qu'on maintient au moyen de quelques morceaux de charbon de bois. — Pour dessécher complétement l'éther, on le laisse digérer sur du chlorure de calcium qui absorbe l'eau; on distille ensuite.

L'éther qu'on emploie pour faire le collodion a ordinairement une densité = 0.75; il répond bien aux besoins; on peut cependant le concentrer en le laissant en contact avec du chlorure de calcium, de la chaux ou de la soude caustique.

L'éther dissout les corps gras, quelques composés salins et une certaine variété de coton-poudre. Il dissout aussi un peu d'eau, ainsi que le brôme et l'iode. Ces derniers le décomposent à la longue. — Il se mêle à l'alcool en toutes proportions. On peut enlever l'alcool en *lavant* l'éther. A cet effet, on le secoue avec son volume d'eau, on attend que l'éther surnage, puis on plonge un siphon dans l'eau et on fait écouler cette dernière seule; on répète l'opération deux ou trois fois, en ayant soin de ne pas laisser écouler de

l'éther par le siphon. Enfin on dessèche l'éther sur du chlorure de calcium, ou on distille au bain-marie.

L'éther se combine avec les acides pour former les *éthers composés*. — Pour les former, il faut que l'éther, l'acide, ou tous deux, soient à l'état naissant. Ainsi on obtient le chlorure d'éthyle, $C^4 H^5 Cl$, en distillant l'alcool et l'acide sulfurique avec du sel marin ; l'acétate d'éthyle s'obtient de même en substituant l'acétate de soude au sel marin, etc. Ce sont tous des liquides volatils, à odeur agréable, dissolvant les corps gras, etc., comme l'éther. L'*acétate d'éthyle* a une odeur suave, il se forme souvent dans l'oxydation lente de l'alcool ou d'un mélange d'alcool et d'éther, il se produit ainsi dans les bains photographiques contenant de l'acide acétique et de l'alcool, on le reconnaît facilement à son odeur vineuse. C'est un dissolvant puissant de la pyroxyline ; mais, par l'évaporation, il laisse cette dernière sous forme de poudre. De là sa présence dans le collodion est fort nuisible, puisqu'il détruit la tenacité de la couche.

Alcool, $C^4 H^6 O^2 = C^4 H^5 O + H O$. — L'alcool est l'*hydrate d'oxyde d'éthyle ;* il peut être aussi envisagé comme de l'hydrogène carboné plus de l'eau, $C^4 H^4 + 2 H O$, et nous avons vu, en parlant de ce gaz, comment on est parvenu à le convertir en alcool. C'est de l'alcool qu'on obtient tous les composés éthyliques.

L'alcool est un produit de la *fermentation* du sucre. Quand on abandonne une dissolution de sucre mêlée à une petite quantité d'un corps quaternaire (c'est-à-

dire azoté), tel que l'albumine, la fibrine, le sang ou mieux encore la *levure de bière*, à une température de 20° à 30° C., le tout entre en fermentation; il se dégage de l'acide carbonique de plus en plus rapidement, et bientôt tout le sucre est converti en alcool et en acide carbonique (il se forme en même temps de toutes petites quantités de glycérine et d'acide succinique) (Pasteur). — En distillant le liquide fermenté, on obtient l'alcool. — C'est ainsi qu'on obtient de l'alcool en distillant avec précaution toute liqueur fermentée, telle que la bière, le vin, le cognac, etc.—L'appareil fig. 17, dû à M. Mauméné, sert très bien pour

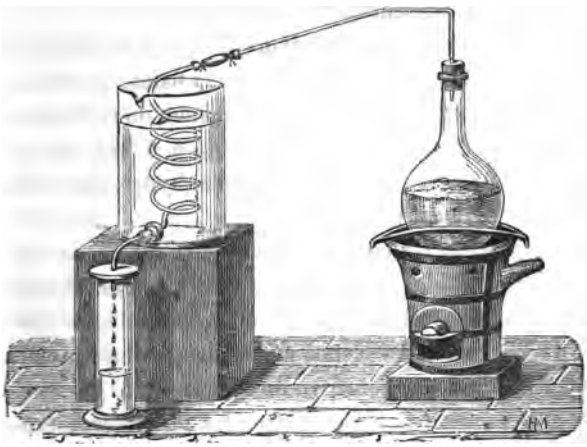

Fig. 17.

une opération de laboratoire. — Le ballon, qui sert de cornue, contient un litre de liquide. Le récipient,

en forme d'éprouvette, est recouvert d'un morceau de carton qui le ferme à peu près. Tout l'appareil ne coûte que 15 francs. — Comme l'alcool obtenu du premier coup contient toujours beaucoup d'eau, on doit le *rectifier* par une seconde distillation, après y avoir ajouté soit du carbonate de potasse sec, soit de la chaux, pour enlever l'eau. — Les proportions relatives d'eau et d'alcool, dans les différents échantillons, peuvent se constater assez approximativement au moyen de l'aréomètre. (Voy. les *tables* à la fin de ce volume). L'*alcool absolu* ou *anhydre* a une densité = 0.794 à la température ordinaire, celui qu'on emploie en photographie pour obtenir le collodion n'est ordinairement pas anhydre. L'alcool ou *esprit de vin* à 0.836 est bon pour ajouter aux bains, mais n'est pas assez concentré pour la préparation du collodion. Celui dont la densité varie de 0.815 à 0.823, et qui contient 93 à 90 pour cent d'alcool anhydre, peut très bien servir à cet usage.

Propriétés. L'alcool pur et anhydre est un liquide incolore, fluide, d'*une faible odeur*, d'une saveur brûlante, très inflammable ; il attire l'humidité de l'air et se dilue dans les flacons mal bouchés. Il n'a jamais été congelé, voilà pourquoi on s'en sert dans les *thermomètres* destinés à enregistrer les basses températures (on le colore alors en rouge au moyen d'un peu de carmin). Il dissout surtout les *résines* et quelques sels. Se mêle à l'eau en toutes proportions.

En Angleterre, on trouve dans le commerce de

l'alcool mélangé de 10 pour cent d'*esprit de bois* (alcool méthylique, voy. *méthyle*), qui est exempt de toute espèce de droits. Ce mélange, d'ailleurs toujours impur et contenant souvent quelques huiles essentielles, ne peut pas servir pour préparer le collodion, mais bien pour obtenir le *chloroforme*. (Voy. *Formyle*.)

Par l'action des *corps oxydants* (tels qu'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse à chaud, etc.), l'alcool abandonne 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en un corps fort remarquable, l'*aldéhyde* $C^4 H^4 O^2$. C'est un liquide très volatil, bouillant à 22°, d'une odeur suffocante. Il a une grande affinité pour l'oxygène, qu'il absorbe pour passer à l'état d'acide acétique $C^4 H^4 O^4$, et réduit par conséquent plusieurs sels métalliques, notamment ceux d'argent. Ce corps serait sans doute fort utile en photographie, mais malheureusement il se décompose avec une grande facilité, même dans des flacons bouchés. Il est combustible ; se mêle à l'eau, à l'alcool et à l'éther. On l'obtient en distillant un mélange de 4 parties d'alcool, 6 d'acide sulfurique, 4 d'eau et 6 de peroxyde de manganèse ; on distille en refroidissant bien le récipient, comme pour l'éther. Mais le produit doit être purifié. Il se combine avec l'ammoniaque pour former une combinaison cristalline, soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther ; c'est en distillant une solution de ce composé ammoniacal

avec de l'acide sulfurique et desséchant le produit sur du chlorure de calcium, qu'on obtient l'aldéhyde pur.

ACÉTYLE, $C^4 H^3$.

Ce radical, qui dérive de l'alcool par l'oxydation, est la base de l'acide acétique $C^4 H^3 O^3$. — Quand l'alcool se trouve en contact, à l'air, avec du ferment ou des corps poreux (tels que pierre ponce, fragments de bois, etc.), il s'oxyde et s'acidifie :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4 H^5 O, HO} + \underset{\text{Oxygène.}}{4 O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{(C^4 H^3 O^3, HO)} + 2 HO$$

C'est ainsi que le vin devient quelquefois acide; c'est là aussi ce qui se passe quand on expose les raisins fermentés à l'action de l'air pour obtenir le *vinaigre* (acide acétique dilué). L'acide acétique s'obtient encore dans la distillation sèche du bois. Les premières parties qui passent contiennent de l'esprit de bois (alcool méthylique); les secondes parties contiennent de l'acide acétique impur, de l'eau et du goudron. On sature l'acide avec de la chaux hydratée. On décompose l'acétate de chaux par le sulfate de soude, on fait cristalliser l'acétate de soude obtenu et, en décomposant ce sel par l'acide sulfurique et le soumettant à la distillation, on obtient l'acide acétique concentré.

Acide acétique, $C^4 H^3 O^3 + HO = C^4 H^4 O^4$. — Liquide incolore, volatil, corrosif; d'une odeur acide

agréable; saveur fortement acide; densité = 1.063; bout à 120°; est inflammable et brûle avec une flamme bleue; cristallise à 5° en feuilles brillantes transparentes, qui n'entrent en fusion qu'à 16° *(acide acétique cristallisable)*, miscible à l'eau en toutes proportions. — Un mélange de parties égales d'eau et d'acide acétique a aussi une densité = 1.063, voilà pourquoi on ne peut juger de sa pureté au moyen de l'aréomètre. On arrive au but en comparant la quantité d'une solution de potasse que saturent l'acide acétique pur et celui qu'on veut essayer, après s'être assuré que le produit examiné ne contient pas d'acide sulfurique.

L'*acide pyroligneux* du commerce est l'acide acétique impur provenant de la distillation du bois.

L'acide acétique, dont la densité = 1.079, contient 3 équivalents d'eau. On ajoute l'acide acétique au bain de nitrate (et on a appelé ce mélange *acéto-nitrate d'argent,* mais il n'y a pas de combinaison entre les deux corps, c'est un simple mélange); pour indiquer les proportions, on s'est servi d'acide cristallisable dont la composition est fixe, mais on peut se servir d'un acide plus dilué si l'on sait combien il contient d'acide réel (1). — M. Hardwich s'est servi d'acide acétique de Beaufoy contenant 30 pour cent d'acide réel, en triplant la quantité indiquée pour l'acide cristallisable.

(1) Voy. la *Partie analytique.*

Acétate d'ammoniaque ($Az\,H^4\,O,\,C^4\,H^3\,O^3$). — S'obtient en saturant l'acide acétique avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque. Sel très soluble. On l'emploie mélangé à l'acide gallique, comme agent accélérateur, pour faire paraître les épreuves négatives.

Acétate de soude ($Na\,O,\,C^4\,H^3\,O^3 + 6\,HO$). — Se trouve en abondance dans le commerce, mais rarement pur. On purifie par cristallisations successives, après l'avoir fait fondre au rouge *sombre*. Comme on l'emploie quelquefois dans les bains de virage, il ne faut pas qu'il précipite le chlorure d'or. — Sel facilement cristallisable ; soluble dans l'eau et dans l'alcool. — L'*acétate de potasse* est très déliquescent et difficile à cristalliser.

On prépare l'acétate de soude en dissolvant le carbonate sodique dans l'acide acétique et évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. En grand on sature l'acide pyroligneux (acide acétique impur) provenant de la distillation du bois, en y ajoutant de la craie ou de la chaux ; on forme ainsi de l'acétate de chaux qui est soluble dans l'eau. On décante cette solution et on l'évapore jusqu'à ce qu'elle marque 15° à l'aréomètre Baumé. On y ajoute alors une solution saturée de sulfate de soude ; il se précipite du sulfate de chaux, tandis que l'acétate de soude reste en solution dans la liqueur. On décante et on évapore pour faire cristalliser ce dernier sel.

Les **Acétates de baryte**, de **strontiane** et de **chaux**

sont cristallisables et solubles dans l'eau. — L'acétate de chaux obtenu en saturant l'acide acétique avec de la craie, sert comme l'acétate d'ammoniaque mélangé d'acide gallique.

Acétates de fer. — L'*acétate de protoxyde* est presque incolore, l'*acétate de peroxyde* est rouge. Le premier seul est employé, mais très rarement. On obtient une solution de ce sel suffisamment pure en traitant 12 parties de sulfate de protoxyde de fer avec 12 parties d'acétate de plomb cristallisé dissout dans peu d'eau, et filtrant le dépôt de sulfate de plomb. Il s'oxyde rapidement à l'air. Un mélange d'acétate de soude et de sulfate de protoxyde de fer peut ordinairement servir au lieu de cette préparation.

Acétates de plomb. — Il y en a plusieurs ; celui dont on se sert en photographie est le *sel de saturne* ($PbO, C^4H^3O^3 + 3HO$), qui a été proposé pour accélérer la formation des images négatives ; on le prépare en traitant la litharge par l'acide acétique *en excès* et faisant cristalliser. *C'est un poison assez violent.* — Il est entièrement soluble dans l'eau, surtout en présence d'un peu d'acide acétique libre.

Acétate d'argent ($AgO, C^4H^3O^3$). — Peu soluble dans l'eau, et encore moins dans un liquide contenant des acétates ou du nitrate d'argent. Il se dépose donc en aiguilles quand les solutions contenant de l'argent et de l'acide acétique sont assez concentrées. — Quand un bain de nitrate contient de l'acétate d'argent, l'iode libre met en liberté l'acide acétique au lieu de l'acide azotique.

Acétate de cuivre (CuO, $C^4H^3O^3 + HO$). — S'obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide acétique ; peu soluble dans l'eau. — Mêlé d'oxyde en excès, il constitue le *vert-de-gris*. Si on laisse tremper du phosphore dans de l'acide chlorhydrique pendant quelque temps, puis qu'on ajoute de l'acétate de cuivre jusqu'à ce que la solution soit vert olive, on obtient un liquide photogénique, qui peut servir à sensibiliser le papier (Balsamo).

MÉTHYLE, C^2H^3.

Ce radical existe dans l'*esprit de bois* (alcool méthylique, $C^2H^3O + HO$) que nous avons déjà mentionné. L'éther méthylique, C^2H^3, O, est gazeux, il s'obtient comme l'éther ordinaire, au moyen de l'alcool méthylique. — Ce dernier est un liquide incolore, très inflammable, densité = 0.798, miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther, bout à 66° 5. Il sert de combustible dans les lampes à alcool. On commence à l'employer, après l'avoir purifié, comme substitut de l'alcool.

FORMYLE, C^2H.

Ce radical entre dans la composition de l'*acide formique* C^2H, O^3, et du *chloroforme* C^2H, Cl^3 qui lui correspond. L'*acide formique* C^2H, $O^3 + HO$, est un liquide incolore, qui fume légèrement à l'air, d'une

odeur pénétrante, capable de cristalliser au-dessous de zéro ; densité = 1.235 ; bout à 100° ; sa vapeur est inflammable. Il est corrosif, acide, exerce une action vésicante sur la peau. Il existe dans les poils des orties, dans les fourmis rouges, les punaises, etc. On l'obtient le plus facilement en prenant 10 parties d'amidon, 37 de peroxyde de manganèse, 30 d'acide sulfurique et 30 d'eau. On distille ce mélange dans un vaisseau spacieux, en chauffant modérément d'abord pour empêcher que la masse qui se boursouffle ne déborde. L'acide qui se distille est très étendu, on le sature au moyen d'une base quelconque et on distille le sel desséché avec de l'acide sulfurique qui n'est pas tout à fait concentré. Il contient ordinairement 2 équivalents d'eau et bout alors à 106°. Cet acide a une densité = 1.1104 et ne se solidifie pas comme l'acide à 1 équivalent d'eau, même à — 15°. — C'est un agent réducteur énergique et fort utile au photographe : une petite quantité d'acide formique dans le bain de sulfate de fer donne tant de rapidité, qu'on peut l'utiliser pour la prise de vues d'objets en mouvement. — M. Berthelot a montré dernièrement qu'on peut obtenir cet acide en faisant réagir l'acide oxalique sur la glycérine. — On introduit dans une cornue d'environ 6 litres 1 kilog. d'acide oxalique du commerce, 1 kilog. de glycérine et 100 à 200 grammes d'eau. On ne doit pas chauffer au-delà de 105° C. Bientôt une vive effervescence a lieu, due à de l'acide carbonique. Au bout de 24 heures, tout l'acide oxalique est décomposé, la

moitié de son carbone est allée former l'acide carbonique, et l'autre moitié de l'acide formique, qui s'est dissout dans la glycérine sirupeuse. Cette dernière reste d'ailleurs complétement inaltérée. Il suffit ensuite d'ajouter successivement de l'acide oxalique au mélange et de faire distiller, pour obtenir indéfiniment de l'acide formique comme dans la préparation de l'éther, au moyen d'un courant continu d'alcool. On sature le produit de la distillation par du carbonate de soude. On dessèche le formiate de soude, qu'on distille avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. — Chaque kilogramme d'acide oxalique donne ainsi environ 350 gram. d'acide formique. — Avec les alcalis l'acide formique forme des sels déliquescents; avec la chaux, la baryte, etc., des sels solubles, cristallisables, inaltérables à l'air.

Chloroforme (chlorure de formyle), $C^2 H, Cl^3$. — Ce corps s'obtient assez facilement en délayant dans un appareil distillatoire 35 à 40 litres d'eau, avec 6 kilog. de chaux vive, et 10 kilog. d'hypochlorite de chaux; on ajoute 1 ½ litre d'alcool, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on abandonne ensuite l'opération à elle-même. Le chloroforme distille avec une certaine quantité d'eau, et tombe au fond du récipient; on le distille deux ou trois fois sur du chlorure de calcium pour l'obtenir pur (Barreswil et Davanne).

La température à laquelle se fait l'opération doit être comprise entre 65° et 72°. On peut se servir d'un tonneau communiquant avec un récipient, ou d'une

tourille si l'on opère sur une plus petite échelle. On délaye le chlorure de chaux dans l'eau bouillante, on le verse dans l'appareil et on attend, pour ajouter l'alcool, que la température se soit abaissée à 68°. Après l'addition de l'alcool, on ferme l'appareil et on laisse l'opération marcher seule ; quand la température tend à s'abaisser, on la maintient au point convenable à l'aide d'un jet de vapeur. On peut encore chauffer le lait de chlorure de chaux dans l'appareil même, à l'aide d'un jet de vapeur, mais il ne faut jamais ajouter l'alcool à froid. Il suffit d'agiter le produit avec une dissolution de carbonate de soude, puis avec de l'eau, pour l'avoir pur (Pettenkofer).

Ou bien on distille de l'alcool avec 24 fois son volume d'une solution saturée de chlorure de chaux dans l'eau (Woehler).

Liquide limpide, incolore, odeur suave, saveur sucrée, très lourd, densité = 1.49. N'est pas miscible à l'eau ; se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. L'inhalation des vapeurs de chloroforme produit l'anesthésie (insensibilité). Il faut par conséquent le manier avec précaution, car quelqu'un qui tomberait assoupi dans de la vapeur de chloroforme pourrait bien ne jamais se relever. — Sert quelquefois dans le collodion, auquel, dit-on, il donne une grande finesse; dissout l'iode, le soufre, le phosphore, beaucoup de résines, le caoutchouc, le gutta-percha, et même l'ambre et le copal, ce qui le rend utile pour faire des vernis.

Un petit morceau de sodium jeté sur du chloroforme n'est pas attaqué, si ce dernier est pur.

Iodoforme (iodure de formyle), $C^2 H, Io^3$. — S'obtient en faisant bouillir ensemble de l'iode, du carbonate de potasse et de l'alcool. Il se dépose sous forme de cristaux nacrés, jaunes. Ou bien on sature de l'alcool par de l'iode, et on ajoute peu à peu, jusqu'à décoloration, une solution concentrée d'hydrate de potasse. L'iodoforme produit se dépose en partie sur-le-champ, en partie après une addition d'eau.

Insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; ajouté au collodion par M. Hochin, qui a trouvé qu'il le rendait poreux.

Il y a une combinaison de brôme correspondant, et qui s'obtient comme le chlorure formylique. On l'a employé dans le daguerréotype.

GRAISSES.

Les graisses (ou *corps gras*) sont très généralement répandues, dans le règne végétal (dans les graines) et dans le règne animal. On les extrait des graines, etc., par expression à froid ou à chaud. — Parmi les graisses, les unes sont solides (stéarine, margarine), les autres sont liquides (élaïne, oléïne); ces dernières sont les *huiles grasses* proprement dites, et se distinguent des *huiles essentielles* ou *essences*, en ce que ces dernières peuvent être distillées sans décomposition.

Chaque graisse naturelle se compose de plusieurs corps gras particuliers. Soumise à l'action des bases (soude, chaux, etc.) chaque graisse se décompose en *glycérine* et en un ou plusieurs acides gras, tels que : l'*acide stéarique* (bougies), l'acide *margarique*, l'acide *butyrique*, etc. Chaque graisse simple donne ainsi un acide gras qui lui est particulier, mais toutes produisent la même glycérine. — Les graisses naturelles contiennent toujours plusieurs acides gras. Dans le suif c'est l'acide stéarique et un peu d'acide élaïque ; dans les huiles, beaucoup d'acide élaïque et peu d'acide margarique, etc. La décomposition des graisses par les bases, telles que la potasse, la soude, la chaux, l'oxyde de plomb, s'appelle *saponification*, parce que l'union des acides gras avec les bases constitue le *savon*, tandis que la glycérine entre en solution dans l'eau. Le savon blanc et dur est à base de *soude* ; le savon mou, à base de *potasse*. La saponification s'opère à chaud.

Glycérine ($C^6 H^7 O^5$). — Lorsqu'une graisse se saponifie ainsi par l'ébullition avec un excès de lessive caustique, le savon se sépare de la liqueur alcaline, parce qu'il y est insoluble ; mais la glycérine reste dissoute, et on peut l'extraire en saturant l'alcali restant par l'acide sulfurique, évaporant la liqueur et traitant le résidu par l'alcool qui dissout la glycérine. Ou bien on fait bouillir une graisse avec de l'oxyde de plomb et de l'eau ; le savon de plomb qui se forme est insoluble, la glycérine pure reste dans le liquide

avec une très petite quantité d'oxyde de plomb qu'on sépare par l'hydrogène sulfuré. — On le concentre au bain-marie et finalement dans le vide.

La séparation des éléments des graisses avec formation de glycérine a lieu encore quand on distille ces graisses en vase clos, à une température élevée. Sous l'influence d'une chaleur élevée, la glycérine se charbonne et produit un corps volatil âcre, l'*acroléine* (c'est ce qu'on sent dans les chandelles qu'on vient de souffler). On est parvenu cependant, en opérant à l'abri de l'air dans la vapeur d'eau, à distiller la glycérine sans décomposition. — Celle qu'on trouve dans le commerce provient soit de la fabrication des bougies par la saponification du suif avec la chaux, soit de la saponification par distillation. — Le produit pur est un liquide incolore, inodore, sirupeux, à goût sucré, *qui ne se dessèche pas*, miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions, presque insoluble dans l'éther, complétement insoluble dans la benzine et les huiles essentielles; sa densité = 1.25 ; volatil sans résidu sur une lame de platine. La glycérine dissout l'iode, l'iodure de potassium, le nitrate d'argent ; le brôme l'attaque. On l'a employée pour conserver le collodion. Elle n'agit pas sur le nitrate d'argent dans l'obscurité, et ne l'attaque que lentement sous l'influence de la lumière. — Par sa nature, la glycérine paraît se rapprocher des sucres. — Elle est attaquée par le chlore, et s'unit à l'acide sulfurique pour former une combinaison saline, qui produit des sels

doubles avec les bases et dont le sel de chaux est soluble.

La glycérine, étendue de son volume d'eau et chauffée à 40° C., dissout l'*albumine* en toute proportion, et cette dissolution se conserve longtemps sans que l'albumine entre en putréfaction. Elle dissout aussi la gomme du Sénégal. — La *gélatine* ou la colle est aussi soluble à chaud dans la glycérine, et la solution évaporée laisse un résidu qui reste visqueux pendant des années.

Les huiles grasses se dessèchent à l'air *(huiles siccatives)* ou ne se dessèchent pas (huiles non siccatives). La première catégorie comprend l'*huile de lin*, l'*huile de ricin*, etc.; la seconde, l'*huile d'olive*, l'*huile de colza* et plusieurs autres. — M. de Laborde a trouvé que l'huile de lin, ou plutôt sa combinaison avec le plomb, est sensible à l'action de la lumière. Une dissolution dans l'éther d'huile de lin qu'on a fait bouillir avec un peu d'oxyde de plomb, versée sur une glace, y laisse un vernis qui, exposé pendant 5 ou 10 minutes à la lumière, n'est plus attaqué par l'éther que dans les parties qui n'ont pas été insolées.

Cire. — La cire des abeilles, ainsi que celle qui provient de certains végétaux (cire du Japon, etc.), est composée principalement d'une substance appelée *cérine* qui est soluble dans l'alcool, et d'une petite quantité d'une autre substance appelée *myricine* (1)

(1) La myricine est une graisse particulière.

qui ne s'y dissout pas. — La cire brute, qui forme la matière des cellules des abeilles, est blanchie en l'exposant à l'air et au soleil après l'avoir réduite en feuilles minces. La cire blanche fond à 68°. Elle contient souvent une petite quantité de margarine qu'on peut en séparer par la soude caustique. On lui ajoute quelquefois de la graisse pour la rendre pliante à froid. Traitée par 50 fois son poids d'éther, la cire d'abeilles laisse pour résidu la moitié de son poids; tandis que si elle est falsifiée avec du suif ou de la cire végétale, elle se dissout presque entièrement. La cire végétale ne laisse que 5 pour cent de son poids quand on la traite par l'éther. On y reconnaît la paraffine en traitant le mélange par l'acide sulfurique très fort, qui charbonne la cire et laisse la paraffine qui surnage. — La cire végétale arrive du Japon en grandes quantités. — Sous l'influence de l'acide nitrique, la cire d'abeilles et celle du Japon sont converties presque entièrement en acide succinique. — La *cire d'abeilles* sert en photographie pour cirer le papier. La *cire du Japon* fond à 42°, elle est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. La *cire de Chine* ne fond qu'à 82° 5, l'alcool et l'éther bouillants en dissolvent à peine. — La cire du Japon est fournie par le *rhus succedanea*, arbrisseau qu'on y cultive sur une grande échelle. La cire de Chine paraît être produite par un insecte *(coccus)*.

CORPS TERNAIRES NEUTRES.

Ce groupe comprend l'*amidon*, le *sucre*, la *gomme*, la *cellulose*, etc.

Amidon, $C^{12} H^{10} O^{10}$. — Corps extrêmement répandu dans les semences des céréales, dans les marrons, les pommes de terre, etc. ; se prépare en grand au moyen du froment (amidon), ou des pommes de terre (fécule). On râpe les pommes de terre et on les lave sur un linge avec de l'eau ; celle-ci entraîne la fécule à l'état de poudre très fine qui se dépose au fond du vase.

Blanc, inodore, sans goût, se gonfle dans l'eau chaude pour former l'*empois*; prend une belle couleur bleue avec l'iode ; l'amidon sert ainsi de réactif pour l'iode libre, et réciproquement.

La fécule de pommes de terre entre souvent dans l'encollage du papier (1). Ce dernier se colore alors en bleu au contact de l'iode. L'eau chaude détruit cette couleur, qui se manifeste de nouveau par le refroidissement.

Dextrine, $C^{12} H^{10} O^{10}$. — L'amidon change de nature par la torréfaction ; il se dissout alors dans l'eau

(1) M. Liesegang obtient un empois épais en dissolvant dans 120 grammes d'eau, 5 grammes de sel marin, 0g.05 d'acide citrique, ajoutant 4 grammes d'amidon (arrow-root), et chauffant à l'ébullition. On l'applique sur le papier avant de le sensibiliser, au moyen d'une éponge.

et ne se colore plus par l'iode; la même chose a lieu en contact d'une trace de ferment tel que l'*albumine végétale*, ou la *diastase* qui se trouve dans les graines qui germent; cet amidon soluble a été appelé *dextrine*, elle remplace souvent la gomme arabique. On l'appelle aussi « gomme d'amidon. » On s'en sert pour coller les épreuves sur carton et pour le collodion sec.

Cellulose, $C^{12} H^{10} O^{10}$. — Ce corps a encore la même composition que les deux précédents. La cellulose constitue la paroi de la cellule végétale. Le *papier*, le *coton*, le *vieux linge*, la *moëlle de sureau*, sont de la cellulose presque pure. — En faisant bouillir la cellulose pendant longtemps avec de l'acide sulfurique dilué, ou de l'acide chlorhydrique, saturant l'acide avec de la chaux et évaporant la solution, on obtient du *sucre de raisin*; la même chose a lieu pour l'amidon et la dextrine. — En plongeant pendant quelques secondes une feuille de papier non collé dans de l'acide sulfurique concentré *dilué de la moitié de son volume* d'eau, lavant et séchant, on le transforme en une substance résistante comme le parchemin, c'est le *papier-parchemin*, dont la préparation si facile et les propriétés si remarquables ont répandu l'usage. Ce papier, en effet, ressemble tout à fait à une peau animale et peut servir aux mêmes usages que le parchemin ordinaire. — Il possède la même composition que la cellulose. — Dans l'acide sulfurique concentré, la cellulose peut se dissoudre sans se colorer, quand l'expérience est faite avec soin et en évitant que le mé-

lange ne s'échauffe; la solution obtenue *prend une couleur bleue avec l'iode*. L'eau en précipite la cellulose et le précipité ne bleuit plus par l'iode.

La cellulose se dissout encore dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, liqueur bleu-céleste qu'on obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque liquide. Le sel marin précipite la cellulose de cette solution, et le précipité *prend une couleur bleue* au contact de l'iode. — C'est M. Schweitzer qui a trouvé que l'oxyde de cuivre ammoniacal peut dissoudre la cellulose, l'amidon et la soie. M. Schlossberger a vu ensuite que le sel marin, le miel, la gomme, la dextrine, en solutions concentrées, reprécipitaient la cellulose. Ce dernier chimiste a aussi trouvé que la solution d'*oxyde de nickel* dans l'ammoniaque dissolvait la soie, mais n'agissait pas sur le coton (cellulose) ni sur l'amidon. Enfin, M. Van Monckhoven a appliqué cette solution de cellulose à la photographie. Il prépare la liqueur cupro-ammoniacale suivant la méthode indiquée par M. Peligot, qui consiste à passer plusieurs fois de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre, laissant déposer les impuretés et ajoutant 10 grammes de coton par litre de liqueur bleue. La solution est assez épaisse, on l'étend d'un peu d'eau. On iodure cette solution avec 5 à 10 grammes d'iodure de potassium par litre. Le liquide s'étend uniformément sur une glace; on le laisse évaporer pendant quelques instants, puis on plonge la glace dans le bain de nitrate d'argent. Il a obtenu de cette façon des épreuves

très fines. Les glaces ainsi préparées ne peuvent être conservées. (1)

Pyroxyline (coton-poudre, fulmi-coton, etc.) — Ce corps a été découvert par M. Schœnbein, en 1846, en étudiant l'action de l'acide nitrique sur la cellulose (2). — Il y a plusieurs variétés de ce corps ; le coton-poudre véritable a pour formule $\left.\begin{matrix} C^{12} H^{7} \\ 3\ Az\ O^{4} \end{matrix}\right\} O^{10}$. C'est de la cellulose dont 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents d'acide hypoazotique $Az\ O^{4}$. — Les autres variétés contiennent respectivement 2, 4 et 5 équivalents de ce corps, à la place d'un même nombre d'équivalents d'hydrogène. — Cependant, d'après les recherches publiées dans le *Journal de la Société chimique de Londres*, par M. Hadow, il faudrait tripler la formule de la cellulose comme nous allons le voir. Suivant la force des acides, la température, la quantité d'eau, etc., on a produit 4 variétés très distinctes de coton-poudre, contenant respectivement 6, 7, 8 et 9 équivalents d'acide hyponitrique ($Az\ O^{4}$) à la place d'autant d'équivalents d'hydrogène. — Voici ces 4 variétés :

1° $C^{36} H^{24} (6\ Az\ O^{4}) O^{30}$ *Xyloïdine.*	Soluble dans l'eau, l'acide acétique, l'éther acétique (acétate d'éthyle), l'éther et l'alcool ; non explosive, mais très combustible. Par l'évaporation de ses solutions elle donne une *couche opaque.*

(1) V. Van Monckhoven, *Comptes-rendus*, 1859.

(2) Il s'obtient toujours par l'action combinée des *deux* acides *sulfurique* et *nitrique*.

2° $C^{36}H^{25}(7\,Az\,O^4)\,O^{30}$ *Pyroxyline* A.	Soluble dans l'acide acétique cristallisé et dans l'alcool absolu. Soluble dans l'éther mélangé d'alcool. Explosive. Donne une *couche transparente.*
3° $C^{36}H^{22}(8\,Az\,O^4)\,O^{30}$ *Pyroxyline* B.	Non soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool absolu. Soluble dans le mélange d'éther et d'alcool. — Véritable coton photographique. — Explosive. Donne une *couche transparente.*
4° $C^{36}H^{21}(9\,Az\,O^4)\,O^{30}$ *Coton-poudre.*	Soluble dans l'éther acétique *seulement*, et laisse par évaporation de sa solution une *poudre blanche.* Insoluble dans le mélange d'éther et d'alcool, soluble dans l'acétate de méthyle. Se produit avec les acides les plus forts qu'on puisse trouver. *Très explosif.*

Voilà donc les 4 variétés du coton-poudre ; il est probable que, dans la plupart des préparations de la pyroxyline photographique, elles sont toutes produites en quantité variable, suivant l'habileté de l'opérateur et la formule qu'il emploie. Le n° 1 s'en va alors dans les lavages, et le n° 4 ne se dissout pas quand on dissout le coton dans le mélange d'alcool et d'éther pour former le *collodion*. Les n°s 2 et 3 sont propres à préparer le collodion, dont la qualité variera un peu, selon les proportions relatives de ces deux produits.

L'acide nitrique seul dissout la cellulose. Il n'en est plus de même quand on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Nous avons déjà vu la singulière action qu'exerce l'acide sulfurique sur la cellulose (papier-parchemin) ; or, cette action entre

pour beaucoup dans la préparation d'une bonne pyroxyline photographique.

La pyroxyline bien préparée pèse plus de moitié en sus de la quantité du coton employé ; ainsi, 100 grammes de coton pur doivent donner à peu près 160 grammes de pyroxyline de première qualité.

Si l'acide nitro-sulfurique (c'est ainsi qu'on appelle le mélange des deux acides) est trop fort, on obtient un produit insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther ; si le mélange acide est trop faible, on obtient la xyloïdine qui se dissout dans l'eau de lavage. Cette xyloïdine se produit aussi par l'action de l'acide nitrique sur l'amidon. Elle se précipite sous forme d'une poudre blanche en ajoutant de l'eau à ses solutions dans les acides. — Il faut donc rester entre ces deux cas extrêmes pour obtenir la bonne pyroxyline photographique.

En augmentant un peu la proportion d'acide sulfurique, le coton prend davantage les caractères du *papier-parchemin*, et on obtient une pyroxyline qui donne une couche très tenace et très résistante. — Il faut se rappeler que la solution acide s'affaiblit de plus en plus à mesure qu'elle subit l'action du coton, car c'est le composé $Az\,O^4$ qui entre dans le produit, l'autre équivalent d'oxygène de l'acide azotique ($Az\,O^5$) va former de l'*eau* avec 1 équivalent d'hydrogène de la cellulose ; de sorte que l'acide s'hydrate de plus en plus. — Et on sait que la moindre variation dans les proportions relatives d'acide sulfurique, d'acide azo-

tique et d'eau, a une très grande influence sur la nature du produit. — C'est ainsi qu'en employant le même mélange acide pour plusieurs poignées successives de coton, le produit passe peu à peu depuis le coton-poudre (n° 4) très explosif jusqu'à la xyloïdine (n° 1); de sorte que, quand l'acide est très faible, une quantité notable du coton se dissout dans les lavages.

Pour les opérations en grand, il paraît préférable de se servir d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; on peut cependant se servir d'un mélange d'acide sulfurique et de salpêtre en poudre. — Pour le premier cas, on prend du coton pur et blanc, bien exempt de paille, de poussière, etc. On doit souvent nettoyer le coton en le faisant bouillir une ou deux fois dans une lessive faible de potasse, le lavant bien ensuite à grande eau et le laissant sécher complétement. — L'acide sulfurique à employer est l'acide concentré du commerce marquant 66° Baumé et d'une densité de 1.8. — Quant à l'acide nitrique, si on prend celui du commerce, on doit, d'après M. Van Monckhoven, le concentrer jusqu'à ce que son point d'ébullition soit de 123° centigrades. On obtient ainsi l'acide ayant la formule $Az\,O^5 + 4\,HO$ et une densité de 1.42. Pour faire cette opération, on verse l'acide commercial dans une cornue tubulée munie d'un récipient refroidi, et on le fait bouillir jusqu'à ce qu'il marque 123° au thermomètre. Comme on ne peut employer de bouchon sur la tubulure de la cornue, attendu que les vapeurs acides le détruiraient rapide-

ment, on suspend le thermomètre à un fil de platine et on l'entoure d'un bourrelet d'amiante que l'on presse dans la tubulure. Cette fermeture, quoiqu'incomplète, est suffisante ; une certaine quantité d'acide aqueux distille, et dès que le thermomètre marque 123° on enlève l'appareil du feu. On fait ainsi une provision de cet acide à 1.42 D.

Pour faire la pyroxyline, on prend 1000 centimètres cubes d'acide sulfurique (densité 1.8) et 500 d'acide nitrique (densité 1.42), on les mélange avec une baguette de verre en se mettant à l'abri des vapeurs. Un thermomètre plongé dans le mélange marque environ 80° ; on attend qu'il se refroidisse à 60°, puis on y plonge le coton. — La quantité de coton à employer est de 70 grammes ; on le divise en 4 ou 5 portions qu'on plonge successivement dans le mélange acide en pressant avec une baguette de verre, afin de faire sortir l'air emprisonné dans les fibres. — Quand tout le coton est immergé, on couvre le vase d'une assiette et l'on attend 10 minutes, ensuite on retire le coton et on le lave à grande eau jusqu'à ce qu'il n'ait plus la moindre réaction acide. On étend le coton en l'écartant avec les doigts en cardes minces et on le laisse sécher à l'air libre ; il y aurait du danger à vouloir le sécher à l'étuve. Je rappellerai aussi que le chimiste-photographe américain M. L. Dornbach a été tué, en emballant une grande quantité de pyroxyline sèche dans un tonneau de bois à l'aide de bâtons ; il est à supposer que la friction des bâtons contre cette subs-

tance, qui est *éminemment électrique*, a donné lieu à une étincelle qui a causé une explosion effrayante.

La pyroxyline ainsi préparée est moins soluble dans l'éther alcoolisé que celle préparée d'après la méthode que nous allons décrire ; mais elle donne un collodion très adhérent, et excellent pour les grandes glaces. L'autre méthode consiste à remplacer l'acide nitrique par du salpêtre (nitrate de potasse). On prend 90 gram. d'acide sulfurique concentré à 1.80 (densité), qu'on verse dans un mortier sur 60 grammes de salpêtre en poudre fine. Au moyen d'un pilon ou d'un gros tube de verre, on mélange bien les deux substances de manière à obtenir une pâte homogène, et on y immerge par portions successives 30 grammes de coton bien pur ; on appuie dessus avec le pilon, afin que l'air soit chassé et le coton bien imbibé et recouvert de liquide. On couvre alors le mortier d'une assiette et on laisse le mélange pendant 10 minutes. On fait ensuite incliner le mortier tandis qu'on y fait venir un grand courant d'eau, et qu'on presse le coton avec le pilon afin d'enlever l'acide le plus rapidement possible ; on jette alors le coton dans une cuve d'eau où on le pétrit bien ; on renouvelle l'eau au besoin, jusqu'à ce que le coton ne présente plus le moindre goût acide, ou qu'il ne rougisse plus le papier de tournesol bleu. Alors on l'exprime fortement et on le laisse sécher à l'air ou au soleil après l'avoir écarté avec les doigts (1). On peut

(1) Dans les journaux de photographie, on trouve une foule de recettes données par différents auteurs pour faire de la pyroxyline de différentes

remplacer le nitrate de potasse par celui de soude, qui coûte moins cher.

On a conseillé d'ajouter quelque peu d'ammoniaque aux dernières eaux de lavage ; il faut se garder alors d'un excès, car les alcalis décomposent la pyroxyline.

Propriétés : Sèche, la pyroxyline est un peu rude au toucher et produit entre les doigts un petit craquement. Elle est légèrement hygroscopique, de sorte qu'on doit la garder dans un endroit sec. On a conseillé de la conserver dans une boîte à double fond : dans le compartiment le plus profond on place des capsules contenant soit de l'acide sulfurique concentré, soit du chlorure de calcium ou de la chaux vive ; sur un étage placé au-dessus et percé de plusieurs trous on met le coton-poudre. Quand elle est parfaitement sèche, la pyroxyline ne conduit pas l'électricité et devient très électrique par le frottement. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans dégager du gaz, la solution est incolore ; l'acide nitrique concentré la dissout aussi, mais plus lentement, et l'eau la précipite de nouveau. La potasse la dissout en la décomposant, formant de l'azotite, de l'azotate de potasse et un sel organique à base de potasse, qui réduit les solutions d'argent. La solution contient aussi du sucre. Sous l'influence de la lumière solaire, elle se décompose lentement avec dégagement de vapeurs rousses et for-

qualités ; il serait bien trop long de les reproduire ici. Elles rentrent toutes dans celles que nous donnons.

mation d'acide oxalique et d'une matière gommeuse. Il faut donc la garder à l'abri de la lumière du soleil, sans quoi elle pourrait faire éclater d'un moment à un autre les flacons à émeri dans lesquels on la tient enfermée.

M. Boettger a recommandé la pyroxyline pour filtrer les acides forts, mais l'amiante est préférable sous bien des rapports.

Elle est *insoluble* dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine ; *soluble* dans l'éther alcoolisé, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'alcool méthylique (esprit de bois), l'acétone, la nitro-benzine (d'où la benzine la précipite) et l'aniline. — Elle brûle avec explosion en contact d'un corps enflammé. On s'en est servi souvent comme poudre à canon et pour faire éclater les roches dans les mines, on dit cependant qu'elle détériore les armes à feu par suite de la force expansive énorme des vapeurs produites pendant sa combustion.

La pyroxyline préparée dernièrement par M. Sutton, et qui se dissout dans l'alcool absolu sans trace d'éther, est faite avec un mélange de 113.4 grammes d'acide sulfurique, à densité 1.84, et 93 grammes d'acide nitrique, à densité 1.40. On maintient ce mélange à 80° environ au moyen d'un bain d'eau chaude, pendant qu'on y plonge le coton divisé en petits flocons. On en met dans le liquide autant qu'on peut en faire tenir et on laisse cinq minutes à partir de l'immersion du dernier flocon. On lave bien, on sèche, etc. — Le collodion

préparé avec ce produit s'appelle alcoolène.

Dans les préparations un peu en grand, il faut mettre au moins 24 heures pour laver la pyroxyline, même dans une eau courante (Hardwich).

Le *collodion* est une solution de pyroxyline dans l'éther alcoolisé; on prépare d'abord le collodion simple épais en introduisant dans un flacon d'un litre 30 grammes de coton-poudre, 200 centimètres cubes d'alcool et 700 centimètres cubes d'éther; après avoir agité le mélange on le laisse reposer quelques jours; puis on l'iodure avec une solution alcoolique d'iodure et de brômure de cadmium, etc. (1), de manière à ce qu'il y ait 1 gram. 25 environ d'iodure et de brômure par 100 centimètres cubes de collodion.

Sucre. — Le sucre existe en solutions dans le suc des végétaux. Toute plante en contient plus ou moins; mais il y a au moins deux sortes de sucre qui diffèrent légèrement dans leur composition et par leurs propriétés. — Le plus important est le *sucre de canne* $C^{12} H^{11} O^{11}$, qu'on extrait de la *canne à sucre*, de la *betterave* et de l'*acer saccharinum*. Ce sucre existe aussi dans la tige de toutes les graminées, par exemple dans le *sorgho sucré* et dans le *maïs*, etc. C'est le seul sucre qui possède la propriété de cristalliser en gros cristaux (*sucre candi*); et quand on trouve le sucre candi indiqué dans quelques formules photo-

(1) Voir les Traités de photographie : il existe un grand nombre de formules diverses pour collodion.

graphiques, on peut toujours le remplacer avantageusement par du bon sucre blanc. Dans les raisins, les pommes et autres fruits acides, on trouve un sucre qui est moins suave que le sucre de canne, on l'appelle *sucre de raisin* ou *glucose*, $C^{12} H^{14} O^{14}$. Ce sucre prend naissance par l'action des acides sur le sucre de canne, et quand on fait bouillir l'amidon, la cellulose, etc., avec l'acide sulfurique, comme l'a découvert Braconnot. Le sucre ainsi produit s'appelle quelquefois *sucre de fécule* : on l'obtient pour le commerce en traitant 500 parties d'amidon par 1000 d'eau et 15 d'acide sulfurique ; on fait bouillir le mélange pendant plusieurs heures, alors on sature l'acide par de la craie (carb. de chaux) et on évapore le liquide (après l'avoir séparé du précipité) jusqu'à consistance sirupeuse ; le sucre se prend alors en masse cristalline granuleuse. On ajoute quelquefois ce sucre artificiel au mélange en fermentation, dans la fabrication de certains vins ; on augmente ainsi la quantité d'alcool, car tous les sucres en contact du ferment (de la levure, etc.) se transforment en alcool en dégageant de l'acide carbonique. — Pour fabriquer de l'alcool, on prend du sucre quelconque qu'on fait fermenter ; dès que tout dégagement d'acide carbonique a cessé, on distille pour recueillir l'alcool produit.

Le malt (orge germée) agit aussi sur l'amidon, et le transforme en sucre de raisin ; c'est ce qui a lieu dans la germination des semences et dans la fabrication de la bière. Dans le malt il y a une substance

analogue à l'albumine et qui agit comme ferment, c'est la *diastase*. Tous les ferments agissent de même.

Tous les sucres réduisent les sels d'argent. Le sucre de raisin (glucose) se trouve aussi dans le *miel*, dont il compose la majeure partie, le surplus étant une sorte de sucre liquide incristallisable, qu'on peut facilement séparer par de l'alcool qui ne dissout pas le sucre de raisin. — La glucose réduit les sels métalliques mieux que ne le fait le sucre de canne. Pour l'usage photographique il faut du bon miel ; si ce dernier a été frauduleusement mélangé avec de la farine, le tout entre en fermentation après l'addition de l'eau. — L'*oxymel* qu'on a indiqué dans quelques procédés pour préserver la couche de collodion, est un sirop de miel et de vinaigre, c'est une dissolution de miel dans l'eau acidulée d'acide acétique. — Le *sucre de lait* C^{24} H^{24} O^{24}, ou *lactine*, s'obtient en évaporant le *petit-lait*, c'est à dire le lait dont on a séparé la caséine (le fromage); il possède une saveur faiblement sucrée.

Le sucre de canne s'obtient en décolorant et évaporant à cristallisation le jus des plantes qui le contiennent. — Les sucres en général sont solubles dans l'eau, bien moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'acide azotique les transforme en acide saccharique, puis en acide oxalique. Il se forme aussi de l'acide tartrique dans cette réaction, surtout avec le sucre de lait (Liebig.) Une solution de sucre dissout une grande quantité d'hydrate de chaux ou de baryte, en perdant sa saveur ; elle dissout également l'oxyde

de plomb. — Le *sucre de lait* en contact des ferments (surtout de la matière animale en décomposition) se transforme totalement en *acide lactique* (acide du lait aigre). — La *mannite* $C^6 H^7 O^6$ (ou $C^{12} H^{14} O^{12}$) est une sorte de matière sucrée qui se trouve dans le suc du frêne, sur les fronds de plusieurs algues marines desséchées *(laminaria saccharina, fucus vesiculosus,* etc.), dans le suc des oignons, des betteraves, du céleri, etc. — Elle est assez soluble dans l'alcool et cristallise en aiguilles ; elle forme la majeure partie de la *manne* du commerce, qui n'est que le suc desséché de quelques espèces de frêne.

Glycyrrhizine. — Cette substance s'extrait de la racine de réglisse (glycyrrhiza glabra), qu'on traite par l'eau chaude. On concentre la dissolution à une douce chaleur et on la mélange avec de l'acide sulfurique qui précipite une combinaison de glycyrrhizine avec l'acide, sous forme de grumeaux blancs ; on lave le précipité avec de l'eau acidulée, on le dissout dans l'alcool pour coaguler l'albumine végétale qu'il contient, on décompose la combinaison par du carbonate de potasse, on filtre la solution alcoolique pour séparer le sulfate de potasse produit et on évapore la liqueur. La glycyrrhizine reste. Elle est incristallisable, jaune, transparente, analogue à une gomme, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; possède une saveur sucrée intense et désagréable, se combine avec les acides comme avec les bases. On l'a beaucoup employée dans les procédés instantanés. Elle précipite les sels d'ar-

gent concentrés en blanc et le précipité rougit sous l'influence de la lumière. — On prétend que sa formule est $C^{16} H^{12} O^{6}$, mais elle a besoin d'être vérifiée. — Dans sa préparation on ajoute l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce que la liqueur rougisse la teinture de tournesol. M. St-Martin a substitué le bitartrate de potasse à l'acide sulfurique; il opère à froid pour épuiser la racine et ajoute du bitartrate aussi longtemps que la liqueur conserve un goût sucré. Ce procédé serait trop coûteux en grand. M. Hardwich a remarqué que les alcalis et même leurs carbonates décomposent la glycyrrhizine à la longue, en produisant une belle couleur jaune. — Le bain de nitrate d'argent pour épreuves instantanées doit être fait avec le nitrate d'argent le plus pur possible; on y ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de glycyrrhizine ou d'acide gallique; la première est connue pour donner une augmentation d'intensité à l'image pendant quelque temps, mais il paraît que le bain se détériore plus ou moins vite.

Gomme. — Les différentes sortes de gommes et de mucilage existent abondamment dans les végétaux à l'état de solution ou à l'état de gelée. Elles auraient toutes une composition analogue à celle de l'amidon; mais la gomme arabique dont on se sert pour coller les épreuves, ou pour les recouvrir d'un vernis, et qui s'écoule de certains *acacias*, laisse toujours de la chaux comme cendre quand on la brûle, et d'après M. Fremy, la gomme soluble serait la combinaison

d'un corps ternaire avec la chaux. Par l'action de l'acide nitrique, toutes les gommes et les mucilages donnent de *l'acide mucique* $C^6 H^3 O^8$, poudre blanche, cristalline, à saveur aigrelette, à peine soluble dans l'eau froide. La gomme est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de sa dissolution aqueuse et la sépare ainsi du sucre qui, lui, n'est pas ainsi précipité ; ces deux substances sont également séparées par *dialyse* dans l'appareil fig. 1.

Le *mucilage végétal* est une masse visqueuse qui se gonfle dans l'eau sans se dissoudre. Il se trouve dans la graine de lin, les pépins de coing, dans la gomme-adragant, la gomme du cerisier, etc., la mousse d'Islande, le lichen-caraghen, etc., qui en contiennent beaucoup. Toutes ces substances s'emploient pour obtenir des liquides mucilagineux ou gélatineux dont on peut recouvrir le collodion sensibilisé et lavé, pour lui conserver la propriété d'être influencé par la lumière.

La *pectine*, dont la composition est encore incertaine, est une sorte de mucilage qui se trouve dans le suc de tous les fruits murs et des racines charnues. Elle donne à ces sucs la propriété de se prendre en gelée par l'ébullition avec du sucre (conserves des pâtissiers), ou par leur mélange avec de l'alcool. Comme la gomme, elle est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

CORPS QUATERNAIRES NEUTRES.

Ce groupe renferme l'albumine, la fibrine, la caséine, etc., tous corps contenant outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, une proportion notable d'azote et des traces de phosphore, de soufre ou de phosphate de chaux. — Ces corps existent dans le règne végétal aussi bien que dans le règne animal, et ce sont les plantes qui les fournissent aux animaux. Ils constituent la partie principale des muscles, du sang, du lait, etc.

Albumine. — On n'a pas encore déterminé d'une manière satisfaisante les *formules* des corps quaternaires neutres. On connaît assez bien leur composition en 100, et celle de l'albumine est la suivante :

Carbone,	54.84
Hydrogène,	7.09
Azote,	15.83
Oxygène,	21.23
Phosphore,	0.33
Soufre,	0.68
	100.00

La composition de toutes les autres substances de ce groupe a la plus grande analogie avec l'albumine.

L'albumine se trouve dans le serum du sang, dans tous les liquides de l'économie animale, dans les œufs, dans le suc et les graines des plantes. On l'extrait des œufs de poule, d'oie, de poisson, ou du serum. Le

blanc d'œuf en est presque entièrement formé. Celle des œufs d'oie et de canard est plus blanche que l'albumine des œufs de poule. C'est une substance incolore, inodore, insipide. Traitée par l'eau, elle se gonfle, puis se dissout en donnant une liqueur visqueuse, insipide. Lorsqu'on chauffe cette solution, elle commence à se troubler à 60° environ ; si la solution est concentrée, elle se solidifie à 61° en passant à l'état *d'albumine coagulée*, insoluble dans l'eau. Une solution étendue ne se coagule qu'à 70°, et une solution très étendue ne se trouble que par l'ébullition. — L'albumine est également coagulée et précipitée de sa solution aqueuse par l'alcool, la créosote et les acides, surtout l'acide nitrique. Les précipités retiennent l'acide en combinaison. L'acide acétique ne la précipite pas. Après dessiccation l'albumine coagulée est jaunâtre, dure, translucide, insoluble dans l'eau, mais s'y gonflant ; avec les acides, elle donne des combinaisons insolubles dans un excès d'acide, mais solubles dans l'eau. L'acide acétique et l'acide pyrophosphorique la dissolvent, même lorsqu'ils sont en excès. L'acide chlorhydrique *étendu* précipite l'albumine ; *concentré* il la dissout et se colore en bleu. L'albumine coagulée se dissout dans les alcalis caustiques et les neutralise ; ces solutions produisent dans les sels métalliques des précipités d'*albuminates*. Le bichlorure de mercure est complétement précipité par une solution d'albumine non coagulée. (Le blanc d'œuf cru est l'*antidote* dans les empoisonnements par le bichlorure de mercure.)

Le soufre que contient l'albumine fait qu'elle noircit une lame d'argent polie.

On prépare l'albumine non coagulée en évaporant du serum du sang (sang dont on a séparé la fibrine), ou du blanc d'œuf, à *une température qui ne dépasse pas* 50°. La masse desséchée est jaune, transparente, et renferme un peu de graisse, etc., qu'on extrait en traitant le produit d'abord par l'éther, puis par l'alcool. — Il faut la présence de l'eau pour coaguler l'albumine *par la chaleur*. L'albumine tout à fait sèche ne se coagule plus par la chaleur seule. Le précipité *d'albuminate d'argent* formé en ajoutant de l'albumine au nitrate d'argent, devient rouge-brique sous l'influence de la lumière. Elle se combine de même avec la chaux et la baryte, etc.

Les parties blanches des épreuves sur albumine contiennent une combinaison d'argent qui n'est pas influencée par la lumière, mais qui noircit par le sulfure d'ammonium (Spiller).

Exposée à l'air à la température ordinaire, l'albumine en contact avec l'eau se décompose peu à peu et finit par se putréfier avec production d'hydrogène sulfuré et d'autres produits odorants. On évite cette fermentation en y ajoutant un morceau de camphre et fermant hermétiquement les bouteilles.

L'albumine a été appliquée à la photographie par mon ingénieux ami M. Niépce de Saint-Victor, à qui cet art doit de si nombreuses et si intéressantes découvertes. — On étend sur verre une solution non coa-

gulée d'albumine, qui se coagule dans les opérations suivantes.

La *fibrine* est renfermée dans le sang des êtres vivants, à l'état de dissolution; dans le caillot du sang et dans les muscles elle est coagulée; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On l'obtient en battant le sang récemment tiré de la veine, avec une tige à laquelle la fibrine s'attache. — La *diastase* de l'orge germée (malt) est un corps analogue.

La *caséine* existe surtout dans le lait. En ajoutant un acide ou un ferment au lait il est coagulé, et la caséine (le *fromage*) se précipite sous forme d'une masse blanche. Quand on laisse reposer le lait pendant un ou deux jours, la crème (le *beurre*) surnage, on la sépare. En précipitant ensuite la caséine par un peu d'acide, ou par *la présure* (estomac de veau, sorte de ferment), le liquide qui surnage est le *petit-lait* et, par l'évaporation, fournit le *sucre de lait* ou lactine, déjà mentionné. La caséine se comporte avec l'oxyde d'argent comme l'albumine : elle précipite un caséate d'argent qui devient rouge-brique à la lumière.

Gélatine, $C^{15} H^{10} Az^2 O^5$. — (Colle-forte, colle, colle de poisson). S'obtient en faisant bouillir les os, les tendons, les cornes, sabots, etc., les os et les vessies natatoires de poissons (colle de poisson ou ichthyocolle). La dissolution se prend en gelée par le refroidissement. Pour obtenir de la gélatine pure, il faut faire bouillir les os après leur avoir enlevé toute leur

matière minérale (phosphate et carbonate de chaux) par l'acide chlorhydrique qui ne laisse que le cartilage, on filtre la dissolution quand elle marque 50° à 60° du thermomètre.

Incolore, transparente, dure, insipide, inodore. Se gonfle et se dissout dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool et l'éther; se précipite de sa solution aqueuse par l'acide tannique et par une décoction de noix de galle. L'acide acétique dissout facilement la colle, la dissolution est peu agglutinative et ne se prend pas en gelée. (Les colles liquides du commerce sont ainsi faites, souvent on y ajoute du collodion, etc.) L'ébullition prolongée de la colle avec l'acide sulfurique étendu la transforme en une substance appelée *sucre de gélatine*, substance fort intéressante en chimie, mais qui n'est pas un sucre. — Si on fait bouillir une *solution aqueuse* de colle pendant longtemps, la solution finit par ne plus se prendre en gelée par le refroidissement; évaporée elle donne une masse gommeuse, très soluble dans l'eau froide. — La potasse décompose la gélatine à chaud. — La colle de poisson diffère beaucoup de la colle ordinaire.

On a appelé *métagélatine*, de la gélatine qu'on a fait bouillir avec un acide étendu et qui a perdu la propriété de se coaguler. M. Maxwell-Lyte en a proposé l'emploi pour conserver la sensibilité des glaces collodionnées. On l'obtient propre à cet usage en trempant 500 grammes de gélatine dans l'eau froide jusqu'à ce qu'elle soit amollie, puis en la faisant bouillir dans

200 grammes d'eau à laquelle on ajoute, après dissolution, 100 grammes d'acide oxalique ou une quantité équivalente d'acide sulfurique. On fait bouillir pendant 2 heures, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On sature alors l'acide par de la craie et on filtre à chaud. On ajoute ordinairement le sixième de son volume d'alcool et on laisse reposer dans des bouteilles bien bouchées. — (V. aussi Van Monckhoven, *Traité populaire*, p. 126 et 127.)

Mêlée au bichromate de potasse, la gélatine sert dans les procédés de photolithographie au charbon (Poitevin, Pouncey, etc.). Elle a été aussi employée, ainsi que la colle de poisson, dans la préparation des papiers positifs pour obtenir plus de finesse dans les épreuves. Elle colore les bains d'argent. Dernièrement on a découvert que la glycérine dissout la gélatine à chaud, et la solution versée sur un négatif non verni forme par le refroidissement une plaque élastique à laquelle l'image adhère. On peut ainsi enlever les images photographiques avec la plus grande facilité. (1)

ESSENCES ET RÉSINES, ETC.

Les essences ou huiles essentielles sont des carbures d'hydrogène (composés d'hydrogène et de carbone) dont la plupart ont pour formule $C^5 H^4$ ou un multiple de ces chiffres; elles sont très répandues dans les végé-

(1) Voy. *Moniteur de la photographie*, août 1868.

taux odorants. Les unes sont liquides, les autres solides. On les obtient en distillant la plante avec de l'eau ou avec une dissolution saturée de sel marin. Quoique leur point d'ébullition soit supérieur à celui de l'eau, elles passent avec la vapeur de cette dernière et se condensent à la surface de l'eau dans le récipient. Elles ont une odeur forte, une saveur brûlante; peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, combustibles avec une flamme brillante et beaucoup de fumée. A l'air elles s'épaississent peu à peu en absorbant l'oxygène. — L'*essence de térébenthine* qu'on emploie dans la fabrication des vernis s'obtient en distillant avec de l'eau la térébenthine qui exsude des pins et des sapins : cette substance se décompose ainsi en huile (essence) qui distille et en résine (colophane) qui reste. Pour la purifier, on la distille encore avec de l'eau et on la sèche par du chlorure de calcium. — Le *camphre* est une essence solide qu'on retire du *laurus camphora* et de quelques autres arbres originaires de la Chine. Il empêche la putréfaction des substances organiques dissoutes dans l'eau; toutes les huiles essentielles sont aussi des *antiseptiques* énergiques. Le camphre contient un équivalent d'oxygène. On obtient du *camphre artificiel* en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans l'essence de térébenthine; mais ce nouveau corps, qui ressemble beaucoup au camphre naturel, contient du chlore. On distingue le camphre artificiel du camphre naturel en traitant leur dissolution alcoolique concentrée par

un peu d'ammoniaque : la solution de camphre naturel ne produit qu'un léger précipité, tandis que le camphre artificiel produit un précipité volumineux de chlorure d'ammonium. Le camphre artificiel est moins soluble dans l'alcool que le camphre naturel.

Nous avons l'*essence de cannelle*, l'*essence de rose*, de *lavande*, de *girofle*, de *valériane*, etc., qui jouissent des propriétés générales des essences, c'est à dire d'être insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, dissolvant les corps gras, les résines, et réduisant les sels d'argent (argenture du verre, etc.).

Les *résines* semblent résulter de l'oxydation lente des essences ; la plupart s'obtiennent en les laissant écouler des arbres qui les renferment. Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans les alcalis, fonctionnant le plus souvent comme acides. On les emploie pour faire les *vernis*. Voici quelques formules de vernis employés en photographie :

Vernis noir.

Essence de térébenthine,	100 cent. cubes.
Bitume de Judée,	10 grammes.

On peut remplacer l'essence par la benzine du commerce.

Vernis pour clichés.

Gomme laque blanche,	30 grammes.
Alcool,	200 —
Essence de lavande,	30 —

On l'applique à chaud sur la glace et on obtient une couche dure qui ne se fendille pas.

Vernis de transport.

Gomme laque blanche,	30 grammes.
Eau,	155 —
Borate de soude (borax),	2.6 —

Faites bouillir jusqu'à solution. Couvrez à deux ou trois reprises l'épreuve à transporter, en séchant au feu chaque fois ; couvrez de même un morceau de papier noir, appliquez l'un sur l'autre ; quand le tout est à peu près sec l'épreuve quitte facilement le verre.

Vernis résistant pour négatifs et positifs.

Alcool à 40°,	100 cent. cubes.
Gomme laque en grains,	10 grammes.
Élémi,	3 »

On laisse en contact 24 heures, en agitant le flacon de temps en temps ; on filtre, on laisse déposer et on filtre de nouveau. — On chauffe légèrement la glace avant de la couvrir.

Vernis pour papier positif remplaçant l'albumine.

Alcool à 36°,	100 parties.
Benjoin,	10 »
Chlorure de cadmium,	5 »

On sensibilise les feuilles dans un bain d'argent à 15 pour cent. (E. BERTRAND.)

Vernis au benjoin.

Benjoin,	10 grammes.
Alcool à 40°,	100 »

Dissoudre et filtrer. (BARRESWIL ET DAVANNE.)

Vernis au copal.

Vernis au copal du commerce,	1 partie.
Benzine,	2 »

Vernis jaune pour vitres.

Benzine,	200 grammes.
Orléans,	40 »
Gomme-gutte,	40 »
Élémi,	1 »
Dammar,	1 »

Le vernis à la gomme arabique est une simple dissolution de cette gomme dans l'eau, on peut l'enlever par un simple lavage.

Toutes les résines qui entrent dans la composition de ces vernis se trouvent chez les marchands de couleurs ou les droguistes. Le vernis au copal du commerce se prépare avec l'huile de lin, l'essence de térébenthine et la résine *copal*, pour vernir les voitures, etc.

Le *vernis à l'ambre* se prépare en fondant l'ambre jaune dans un vase couvert et le dissolvant ensuite dans la benzine. — L'huile essentielle de cajeput dissout complétement le copal et fournit un vernis

brillant, mais n'agit pas sur le succin (ambre) (H.-N. Draper).

La résine de Dammara, qui a l'apparence du verre et exsude d'un sapin *(Dammara alba)*, s'emploie aussi pour vernis; elle a des rapports avec le succin.

Le **Bitume de Judée** est une sorte d'asphalte provenant des lacs et des sources de la Syrie, d'Egypte, de la Perse, etc. Soluble dans l'éther, mais devenant beaucoup moins soluble lorsqu'on l'a soumis à l'action de l'air et de la lumière. — Substance célèbre par les expériences de Nicéphore Nièpce.

Le **Caoutchouc** est le suc durci de plusieurs arbres de l'Amérique du Sud et des Indes-Orientales; on l'appelle aussi *gomme élastique*. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; soluble dans la benzine, le chloroforme, le naphte minéral et l'éther, ainsi que dans le sulfure de carbone et les huiles essentielles. On l'emploie dans les manipulations chimiques sous forme de tubes. Il s'obtient principalement du *siphonia elastica*. On l'a employé pour les glaces sèches de M. Russell.

La **Gutta-Percha**, qui présente des propriétés analogues à celles du caoutchouc, mais n'en a pas l'élasticité, s'écoule de l'*isonandra gutta*. Elle est inattaquable par les acides, les sels, les alcalis caustiques, etc.; mais les huiles essentielles, l'éther et le sulfure de carbone, la dissolvent plus ou moins complétement. On en fabrique des cuvettes, entonnoirs, flacons, etc., qui ne cassent pas comme les mêmes

objets en verre. On peut garder l'acide fluorhydrique dans des bouteilles de gutta-percha. L'acide acétique ne l'attaque nullement; mais, d'après M. Draper, l'acide cristallisable dissout un principe résineux qui rend les préparations d'argent insensibles à la lumière. Cela n'a pas lieu quand l'acide est étendu de son volume d'eau. On imprègne quelquefois le papier de gutta-percha pour le rendre imperméable, en le plongeant dans une dissolution de gutta-percha dans la benzine du commerce.

Suc d'écorces de noix. — M. Warner aurait observé dernièrement que le suc d'écorce du noyer, surtout celui des fruits, est sensible à l'action de la lumière et donne des épreuves qu'on peut fixer par l'ammoniaque (1). On connaît ce suc en France sous le nom de brou de noix, qu'on obtient sous forme d'extrait en évaporant la décoction de l'écorce des fruits.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

La distillation sèche des matières organiques nous fournit plusieurs substances importantes. Nous avons déjà vu que la distillation sèche du bois nous donne l'acide acétique et l'alcool méthylique; mais dans le

(1) *Moniteur de la Photographie*, 1863.

goudron de bois nous avons encore la *créosote*, liquide huileux obtenu en distillant ce goudron et en rectifiant le produit. Elle coagule l'albumine et empêche la putréfaction (ou décomposition spontanée) des corps organiques. L'*acide carbolique*, qui s'obtient de même du goudron de houille, est une substance tout à fait analogue à la créosote et ayant à peu près la même composition. Ce dernier est connu également sous les noms d'hydrate de phenyle, alcool phenique, acide oxyphenique. M. Wagner a montré qu'on peut l'obtenir des résidus de la distillation de l'acide acétique du bois (acide pyroligneux) et qu'il *peut remplacer l'acide pyrogallique pour développer les images photographiques*. Sa dissolution aqueuse réduit avec une grande facilité les sels d'argent. Sa formule est $C^{12} H^{6} O^{2}$. On trouve l'acide carbolique dans la portion de l'huile de houille qui bout entre 160° et 190° C.; le produit distillé est agité avec deux fois son volume de lessive alcaline, qui dissout l'acide carbolique; un acide ajouté à la solution précipite ce dernier sous forme d'une huile lourde. La créosote paraît être de l'acide carbolique impur. — Pour l'extraire des résidus de la distillation de l'acide pyroligneux, on les agite avec une solution concentrée de sel marin, qui s'empare de l'acide carbolique, la solution est ensuite agitée avec de l'éther. Ce dernier sépare le produit et surnage. Il faut toujours le rectifier par distillation pour l'avoir pur.

La **Naphtaline** et la **Paraffine** sont deux sub-

stances analogues, par l'aspect, aux corps gras solides, et qui se trouvent dans les derniers produits de la distillation de la houille, du bois ou du goudron. — Il se trouve à peu près 40 *pour cent* de paraffine dans les huiles de schiste et de naphte. M. Civiale a montré que cette substance, insoluble dans les acides, inattaquable par les alcalis, etc., peut remplacer parfaitement la cire dans le cirage du papier négatif. On obtient ainsi un papier très blanc, très transparent et qui permet une grande rapidité de pose. — La paraffine fond à 43°, flotte sur l'eau et a pour composition C^{20} H^{20}.

La Benzine, C^{12} H^{6}, carbure d'hydrogène liquide qui se trouve dans les produits de la distillation de la houille, et s'obtient encore dans la distillation du benzoate de chaux, est très volatile, odorante, combustible. S'emploie pour dissoudre les matières grasses, pour nettoyer les plaques et dans la fabrication des vernis, etc.

Les *huiles minérales*, telles que l'*huile de pétrole*, le *napthe*, etc., sont des corps analogues à la benzine qu'on trouve en grande quantité dans la nature. Ce sont ordinairement des mélanges de plusieurs carbures d'hydrogène différents et contenant souvent de la paraffine. L'*huile de schiste*, qui s'obtient en soumettant les schistes carbonifères à la distillation, est de la même catégorie.

MATIÈRES COLORANTES.

Les matières colorantes sont extrêmement nombreuses, les unes contiennent de l'azote (*indigo*, *orcéine*, acide *picrique*), les autres n'en contiennent pas (*tournesol*, *curcuma*, *hematoxyline*). Les plus utiles au chimiste sont : Le *tournesol* qui s'extrait de plusieurs espèces de lichens. On le trouve dans le commerce sous forme de petits pains, il y est mêlé avec du gypse, sa solution aqueuse est *bleue*, devient *rouge* par les acides et bleue de nouveau par les alcalis ; le papier trempé dans cette solution (papier de tournesol) sert ainsi de réactif pour reconnaître la présence d'un acide ou d'une base. — Le *curcuma* extrait de la racine de *curcuma longa*, matière colorante *jaune* qui devient brune en présence des alcalis. En Amérique on a mêlé la teinture de curcuma au collodion, pour obtenir ce qu'on appelle le xantho-collodion ou collodion jaune. La couche devenant ainsi plus impénétrable à la lumière, les épreuves gagnent en délicatesse et en beauté. On prépare la teinture de curcuma en faisant macérer 50 grammes de curcuma en poudre avec 200 centim. cubes d'alcool pendant plusieurs jours, agitant et filtrant. On prend, pour faire le collodion, $^2/_5$ de cette teinture qu'on ajoute à $^1/_5$ d'alcool pur, et l'on se sert de ce mélange au lieu d'alcool ordinaire pour faire le collodion. On obtient des négatifs très vigoureux,

sans solarisation, et il paraît que ce xantho-collodion marche très bien à sec (Milton Sanders). — L'*indigo*, principe *bleu* fort utile en teinture, soluble dans l'acide sulfurique concentré, formant un liquide vert qui devient bleu lorsqu'on l'étend d'eau, sert à reconnaître par sa décoloration la présence de l'acide nitrique. — L'*acide picrique*, matière colorante jaune produite par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo et quelques autres matières, peu soluble dans l'eau et dont la solution alcoolique précipite les sels de potasse.

Comme la couleur à l'huile présente un miroitage nuisible, on emploie quelquefois, pour les fonds des ateliers photographiques, une couleur gris d'ardoise obtenue en broyant ensemble, dans 2 litres d'eau, 1 kilog. de tournesol en pains et 1 kilog. de chaux. On ajoute encore 4 kilog. d'eau en remuant bien, et après quelques heures on filtre à travers un tamis. On mélange ce liquide coloré avec du noir de fumée jusqu'à ce qu'on obtienne la teinte voulue, puis on y fait dissoudre à l'aide de la chaleur quelques morceaux de colle-forte. — On obtient ainsi une teinte *gris bleuâtre* qui est la plus favorable à l'atelier photographique.

ACIDES ORGANIQUES.

Il y a environ 300 acides organiques tant naturels qu'artificiels. Mais le nombre de ceux qui existent dans

la nature, et qui sont de beaucoup les plus importants, est assez restreint. — Nous avons déjà mentionné, dans les pages précédentes, les acides cyanhydrique, acétique, formique, lactique, stéarique, butyrique, margarique, mucique, carbolique, picrique. — Il nous reste à voir quelques autres, dont on ne connaît pas avec certitude les radicaux, et que nous étudions par conséquent dans un groupe à part.

Acide oxalique (C^2HO^4, ou cette formule multipliée par 2). — Dans le suc des *oxalis* et *rumex* sous forme d'oxalate acide de potasse ; dans quelques lichens sous forme d'oxalate de chaux. Se prépare artificiellement en traitant 1 partie d'amidon avec 8 parties d'acide nitrique. On chauffe *doucement* d'abord. Quand les vapeurs nitreuses ont cessé, on chauffe un peu plus, et le liquide étant évaporé suffisamment dépose abondamment des cristaux d'acide oxalique hydraté ($C^2HO^4 + 3HO$), qu'on sèche sur une tuile poreuse. — C'est un *poison* violent (quelques personnes ont été victimes de la ressemblance de cet acide avec le sel d'Epsom). — Très soluble dans l'eau, ainsi que ses sels de *soude*, de *potasse*, d'*ammoniaque* et de *peroxyde de fer*, etc. L'*oxalate de chaux* est insoluble, c'est ainsi que l'*oxalate d'ammoniaque* constitue un réactif précieux pour reconnaître les sels de chaux. L'*oxalate d'argent* est une poudre blanche insoluble, qui se décompose avec une petite explosion qnand on le chauffe (1). L'*oxalate de*

(1) M. Crookes a employé un mélange de ce sel, de gomme arabique et d'eau pour enduire le bois afin de recevoir l'image à travers un

protoxyde de fer est une poudre jaune cristalline insoluble dans l'eau, qui se forme par l'action de la lumière sur l'*oxalate de peroxyde*, sel vert cristallin, très soluble. En imprégnant un papier de ce dernier, on obtient une épreuve jaune presque invisible, qu'on fixe par un lavage à l'eau, qu'on développe en plongeant l'épreuve dans une solution de permanganate de potasse légèrement ammoniacale et ensuite dans une d'acide pyrogallique (T. L. P.). On peut ainsi obtenir, *sans argent*, des épreuves fort belles (1). Herschel a essayé d'autres sels organiques de fer avec quelque succès. S'il était tombé sur l'oxalate, le succès eût été complet. Soumis à la distillation l'acide oxalique se décompose en acide formique, acide carbonique et oxyde de carbone.

Acide citrique ($C^4H^2O^4 + HO$) = acide citrique cristallisé d'une solution saturée à 100°; ($3\,C^4H^2O^4 + 4\,HO$) = acide citrique cristallisé à la température ordinaire dans une autre forme cristalline. — On le trouve dans le suc de citron à l'état libre et à l'état de bicitrate de potasse, dans les groseilles, les baies d'airelle et plusieurs autres fruits. Pour le préparer, le suc de citron, clarifié par du blanc d'œuf, est saturé

négatif; on peut ensuite couper sans fixer, car l'oxalate d'argent est peu sensible à la lumière diffuse.

(1) Ce procédé a été indiqué par moi dans le *Moniteur de la Photographie*, 1er oct. 1861. — On a voulu me l'enlever en 1862; selon mon habitude, je n'ai pas fait de réclamation de priorité, mais ici je ne crois pas être obligé de galantiser un plagiaire du résultat de mes recherches.

par de la craie pulvérisée ; on sépare par le filtre le citrate de chaux insoluble ainsi formé, et, après l'avoir lavé, on le décompose par l'acide sulfurique étendu. En évaporant le suc de citron tel qu'on l'obtient par l'expression du fruit, on ne peut pas obtenir l'acide à l'état cristallisé. — Il est très soluble dans l'eau et d'une saveur acide agréable. Ses sels alcalins sont solubles. L'acide citrique ne précipite pas les sels de chaux ni les sels d'argent; avec le chlorure de calcium auquel on a ajouté de l'ammoniaque, il donne un précipité de citrate de chaux. Les citrates alcalins, ajoutés au nitrate d'argent, précipitent du citrate d'argent insoluble.

Cet acide, ajouté aux bains révélateurs, retarde la réduction des sels d'argent pendant le développement; neutralisé par un alcali, il réduit les sels d'or. Malgré son action ralentissante, on le substitue quelquefois à l'acide acétique cristallisable : il donne de fort bons résultats. 1 gramme d'acide citrique remplace ainsi 20 grammes d'acide acétique cristallisable (Gaillard).

Par l'action de la chaleur, l'acide citrique et les citrates se transforment en *acide aconitique* ($C^4 H O^5 + H O$) et en aconitates. Les gros cristaux de citrate de soude n'éprouvent ce changement qu'à 190°. Le *citrate d'argent* l'éprouve à la température ordinaire.

Acide malique ($C^4 H^2 O^4 + H O$ l'acide cristallisé). — Il existe dans les pommes aigres, le fruit du sorbier, la joubarbe, etc. — Pour l'obtenir, on mélange le suc des sorbes non encore mûres avec du blanc

d'œuf, on fait bouillir, on filtre et on ajoute de l'acétate de plomb, qui forme un précipité de malate de plomb insoluble. Au bout de 24 heures, ce précipité se transforme en une masse de cristaux. On le sépare et on le décompose par son ébullition avec de l'acide sulfurique dilué. Le sulfate de plomb produit se précipite, et l'acide malique reste dans la dissolution. — C'est un corps difficilement cristallisable, s'humectant à l'air, d'une saveur très acide, qui fond sans se décomposer. Porté dans une cornue à une chaleur de 176°, il est décomposé en *acide maléique* qui se sublime, et acide *paramaléique* (acide fumarique) qui reste dans la cornue. — L'acide malique n'est précipité ni par l'eau de chaux ni par le chlorure de calcium, même additionné d'ammoniaque. — Le *malate d'argent* est un précipité blanc soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide malique lui-même. — Il paraît qu'il se forme quelquefois dans le bain de nitrate contenant du sucre de lait, de l'acide citrique, etc., et qui a servi longtemps, des cristaux qui ont la composition du malate d'argent ($AgO, C^4H^2O^4$). — L'acide malique n'a pas encore été employé en photographie.

Acide tartrique ($C^4H^2O^5 + HO$ ou cette formule multipliée par 2). — Il se trouve dans plusieurs fruits, notamment dans le raisin. Le *tartre* qui se dépose du vin nouveau est du *bitartrate de potasse* impur. Ce sel pur est connu sous le nom de crème de tartre. — On mêle la crème de tartre, ré-

duite en poudre fine, avec le quart de son poids de craie pulvérisée, et on verse ce mélange intime dans l'eau bouillante. On obtient ainsi du tartrate neutre de potasse qui se dissout, et du tartrate de chaux qui se précipite à l'état insoluble. En ajoutant du chlorure de calcium à la liqueur, le tartrate de potasse est décomposé à son tour. 2 parties et demie de ce tartrate de chaux précipité sont mêlées avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, il se forme du sulfate de chaux insoluble et l'acide tartrique reste en solution : on le purifie par des cristallisations répétées.

Il a une saveur acide, est très soluble dans l'eau, précipite les sels de potasse concentrés. Le tartrate d'antimoine et de potasse est connu des pharmaciens sous le nom d'émétique. Les tartrates brûlent avec une odeur de sucre brûlé. Cet acide, mêlé aux sels de peroxyde de fer, constitue un mélange sensible à la lumière ; c'est ainsi que M. A. Poitevin a fait du mélange du chlorure ferrique et de l'acide tartarique la base d'un procédé de photolithographie. — M. Liebig a trouvé que l'acide tartrique se produit dans l'action de l'acide nitrique sur le sucre de lait.

Acide succinique ($C^4 H^2 O^3 + HO$). — On l'extrait du succin (ambre jaune) par la distillation sèche. Il se produit aussi par l'action de l'acide nitrique sur les graisses (sur l'acide stéarique, le blanc de baleine, la cire, etc.), par la fermentation du malate de chaux en contact de fromage pourri. On l'obtient ordinairement en faisant fondre le succin dans une cornue : une

partie de l'acide se sublime et l'autre se distille avec de l'eau. Cristaux blancs sans odeur, sublimables, inflammables, peu solubles dans l'eau froide. Il a été employé dans la préparation des papiers positifs albuminés. On prétend qu'il donne de plus beaux blancs.

Acide benzoïque ($C^{14} H^{5} O^{3} + HO$). — Il se trouve dans le benjoin; on l'obtient en paillettes cristallines en chauffant le benjoin dans l'appareil qu'on emploie pour obtenir l'acide pyrogallique. (V. fig. 20.) Il existe quelquefois dans l'urine de cheval. Cet acide se forme aussi par l'oxydation de l'huile essentielle d'amandes amères.

Acide tannique ($C^{54} H^{22} O^{34}$). C'est le *tannin*. — Cette substance n'est pas un acide, mais un *glucoside*, c'est-à-dire un des corps (dont nous avons aujourd'hui de nombreux exemples) qui se décomposent en sucre (glucose) et en un autre corps, sous l'influence des ferments ou de l'ébullition avec des acides étendus. — C'est ainsi que le tannin se convertit facilement en glucose et acide gallique :

$$\underset{\text{Tannin.}}{C^{54} H^{22} O^{34}} + \underset{\text{Eau.}}{8 HO} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12} H^{12} O^{12}} + \underset{\text{Acide gallique.}}{3 C^{14} H^{6} O^{10}}$$

Ces sortes de réactions ont toujours lieu avec assimilation d'eau. C'est ce qui a lieu quand on laisse des noix de galle à l'air humide, ou qu'on fait bouillir longtemps le tannin avec l'acide sulfurique dilué, comme nous le verrons à l'article de l'acide gallique.

Le tannin existe dans toutes les parties, mais prin-

cipalement dans l'écorce et les feuilles des chênes *(quercus)* et dans les écorces de plusieurs autres arbres en moindre quantité, dans le thé, dans la racine de *tormentilla erecta*, etc., surtout dans les noix de galle qui peuvent en fournir 30 à 50 pour cent de leur poids. — C'est en général de ces dernières que provient le tannin du commerce; pour l'extraire, on réduit ces noix en poudre et on les fait digérer avec de *l'éther hydraté* (éther qui a été lavé mais non desséché) dans un vase allongé susceptible d'être bouché, à travers lequel on fait couler l'éther très lentement; ou bien on fait usage d'un appareil fig. 18; dès qu'une certaine quantité du liquide retenant en solution le tannin a passé dans le vase *b*, on place ce vase dans l'eau modérément chaude, ce qui volatilise l'éther et le ramène dans l'allonge *a*.

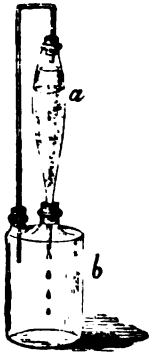

Fig. 18.

La fig. 19 représente l'appareil le plus nouveau qu'on ait construit pour cette préparation. Le prix en est peu élevé. Les noix de galle concassées et réduites à la grosseur de la poudre de chasse sont placées dans l'allonge N, où elles sont traitées par *un mélange d'alcool et d'éther* par une sorte de distillation continue. On maintient la poudre en N par une mèche de coton; le mélange d'éther et d'alcool est mis dans le ballon E chauffé avec précaution au bain-marie. Les vapeurs

montent par le tube T et se condensent presque entièrement dans le petit ballon B, d'où le liquide retombe

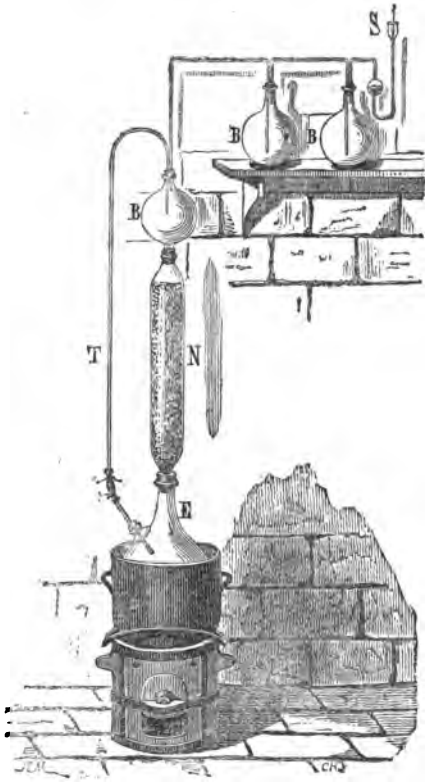

Fig. 19.

sur la noix de galle. Ce n'est qu'en cas d'une trop forte chaleur qu'un peu d'éther va jusqu'en B′ ou B″,

on diminue alors le feu. S est un tube de sûreté contenant un peu d'eau et bouché avec une ampoule de verre à deux longs points. S'il vient à se condenser de l'éther en B'', on verse un peu d'eau froide sur le ballon E, et l'éther qui est allé trop loin est aspiré dans B' et B.

On peut ainsi maintenir cette distillation pendant des journées ou des semaines entières et épuiser complétement les noix de galle. L'appareil en question a été imaginé par M. Payen et modifié comme ci-contre par M. Mauméné.

Le liquide qui s'écoule dans le flacon *b*, fig. 18, ou dans le ballon E de l'appareil fig. 19, lorsque tout est refroidi, est une solution concentrée de tannin d'où on retire facilement le tannin sec par l'évaporation, à une chaleur modérée, dans une capsule plate.

Le tannin ainsi obtenu est une masse incolore ou légèrement jaunâtre, poreuse, *sans trace de cristallisation*, sans odeur, et d'une saveur franchement astringente. Il forme avec les sels de peroxyde de fer une combinaison *bleu-noir* (*encre*. — L'encre est un mélange de tannate et de gallate de fer, plus de la gomme arabique et de l'eau.) Il y a d'autres variétés de tannin extraites d'autres substances (quinquina, cachou, etc.), qui colorent les sels ferriques en *vert*. C'est le tannin de l'écorce de chêne qui sert à tanner les peaux en se combinant avec la gélatine qu'elles contiennent, et rendant ainsi les cuirs imputrescibles, car le tannin est un antiseptique énergique. — Les solutions de

gélatine sont précipitées par le tannin. Il coagule aussi l'albumine, mais ne précipite pas le nitrate d'argent ; il réduit ce sel lentement à l'état métallique. Chauffé, le tannin donne de l'acide pyrogallique. Dans le procédé du major Russell on emploie une solution aqueuse de tannin pour conserver la sensibilité du collodion, tandis que M. A. Poitevin affirme que le tannin est un corps sensibilisateur mais non préservateur. — Il est très soluble dans l'eau, à laquelle il donne une réaction acide.

Acide gallique ($C^{14} H^{6} O^{10}$). — Les noix de galle, dont nous avons déjà parlé, sont des excroissances arrondies, produites par la piqûre d'un insecte *(Cynips)* sur les tiges du *quercus infectoria*. La meilleure espèce vient de la Turquie. — La préparation de cet acide, si important pour la photographie, a lieu soit par la décomposition de l'acide tannique comme nous l'avons vu, soit par le contact d'un ferment, soit enfin par l'action de l'acide sulfurique dilué. — Après avoir concassé les noix de galle, on les porte dans une chambre dont la température se maintient de 25° à 30° C. On les humecte et on les tient humides pendant trois mois. L'albumine végétale qu'elles contiennent se putréfie et passe à l'état de ferment qui détermine le dédoublement de l'acide tannique en glucose et acide gallique. Le produit de la fermentation est soumis à la presse, qui en extrait un liquide noir, les tourteaux sont ensuite traités par l'eau chaude, qui dissout l'acide gallique ; on évapore, on fait cristalliser

et on épure le produit par des cristallisations répétées. — Ou bien on épuise les noix de galle par l'eau, et on abandonne la solution brune ainsi obtenue pendant quelques semaines dans un vase ouvert. L'acide gallique impur se dépose sous forme de poudre cristalline brune, qu'on dissout dans l'eau chaude, on décolore la solution par le charbon animal, et on fait cristalliser.

Une troisième méthode, due à M. Liebig, consiste à précipiter à froid par l'acide sulfurique une dissolution d'acide tannique ; le précipité, lavé à l'aide d'acide sulfurique étendu, est chauffé à l'ébullition pendant quelques minutes avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 2 parties d'eau : les cristaux d'acide gallique qui se déposent par le refroidissement sont purifiés par une nouvelle cristallisation.

L'acide gallique pur forme des cristaux prismatiques incolores et brillants ; sa saveur acide est peu distincte ; il est peu soluble dans l'eau, mais *entièrement soluble dans l'alcool*; il précipite les sels de peroxyde de fer en bleu-noir comme l'acide tannique, mais *ne précipite pas la gélatine*. Il réduit facilement l'or et l'argent de leurs dissolutions. Mélangé avec un alcali, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air et brunit. On l'a beaucoup employé pour le développement des images photographiques, surtout dans les procédés sur papier et sur albumine. — Chauffé dans une cornue de 210° à 215°, il fournit l'acide pyrogallique. — L'extrait de noix de galle qu'on laisse

digérer pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique ou hydrochlorique dilués, donne de l'acide gallique aux dépens de son tannin.

Acide pyrogallique ($C^8 H^4 O^4$). — Lorsqu'on chauffe de l'acide gallique ou du tannin dans une cornue on obtient, entre autres produits, de l'acide pyrogallique qui se sublime en cristaux feuilletés d'un blanc éclatant. La manière la plus facile de le préparer consiste à chauffer avec certaines précautions l'extrait de noix de galle desséché. Voici les détails de cette préparation. — Pour préparer l'extrait de *noix de galle*, on fait bouillir ces noix concassées, pendant 3 ou 4 heures, avec 7 ou 8 fois leur poids d'eau, en remplaçant ce liquide à mesure qu'il s'évapore. Le tout est jeté sur une toile, ce qui reste sur la toile est fortement comprimé afin d'en extraire tout le liquide. Le tout est évaporé à siccité, en ayant bien soin de ménager la chaleur vers la fin de l'évaporation pour qu'elle ne s'élève pas. Le résidu est soigneusement desséché à une *chaleur très modérée*, soit dans une étuve, soit au bain-marie. — Pour obtenir avec cet extrait l'acide pyrogallique, on se sert de l'appareil du docteur Mohr (fig. 20).

On introduit l'extrait desséché dans un vase en fonte *a*. Ce vase doit être *plat, peu profond et à bords perpendiculaires*; après y avoir placé une couche d'extrait d'un demi-pouce d'épaisseur environ, on couvre l'ouverture d'une feuille de papier à filtrer très poreux *b, c*, qu'on colle autour des bords par de l'em-

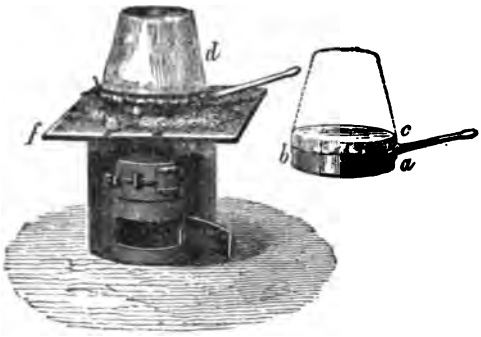

Fig. 20.

pois. Au-dessus de cette feuille on attache, au moyen d'une ficelle, une espèce de cône *d*, grand comme un chapeau d'homme, fait en gros papier gris à emballage et dont les bords ont été réunis par de l'empois. L'appareil ainsi construit est placé sur une feuille de tôle *f*, sur laquelle on a placé une couche de sable *s* assez épaisse pour que le vase y plonge à moitié (bain de sable) ; le tout est chauffé à une température aussi uniforme que possible. C'est là la partie la plus difficile de l'opération. On peut prendre la température du bain de sable au moyen d'un thermomètre qui, pendant tout le cours de l'opération, ne doit pas s'élever au-delà de 180° à 185°. On chauffe ainsi pendant toute une journée, 10 à 12 heures. L'acide pyrogallique formé se sublime et se condense dans le chapeau. Si on ne chauffe pas assez on n'obtient rien, et si on chauffe au-delà de 210° à 215°, l'acide pyrogallique est

détruit. Il est préférable d'opérer sur l'extrait de noix de galle préparé comme ci-dessus, mais on peut placer directement les noix de galle concassées dans l'appareil figure 20; on les réduit pour cela en poudre et on chauffe à 200°. — L'expérience réussit également avec le tannin. On laisse éteindre le feu et refroidir l'appareil avant de l'enlever, alors on détache la ficelle et on fait tomber l'acide pyrogallique dans un vase. On doit le garder dans des flacons bien bouchés, et à l'abri de la lumière. 100 parties d'extrait desséché donnent environ 5 parties d'acide pyrogallique pur, et ensuite 5 autres parties d'acide impur qu'on peut purifier par une nouvelle sublimation; mais ordinairement on ne fractionne pas l'opération, et le produit commercial, quoiqu'il contienne quelques impuretés, répond en général assez bien aux besoins photographiques.

L'acide pyrogallique le plus pur s'obtient par le procédé de Liebig, qui consiste *à chauffer à 150°* l'acide gallique desséché et mélangé avec deux fois son poids de pierre-ponce concassée. L'opération se fait dans une cornue tubulée plongée entièrement dans un bain de sable, et pendant tout le cours de l'opération on fait traverser l'appareil par un courant d'acide carbonique sec. — La figure 21 représente l'appareil : *a* flacon d'où on dégage l'acide carbonique en versant de l'acide chlorhydrique sur de la craie sous l'eau ; *b* flacon contenant du chlorure de calcium pour dessécher le gaz ; *c* cornue tubulée contenant le mélange

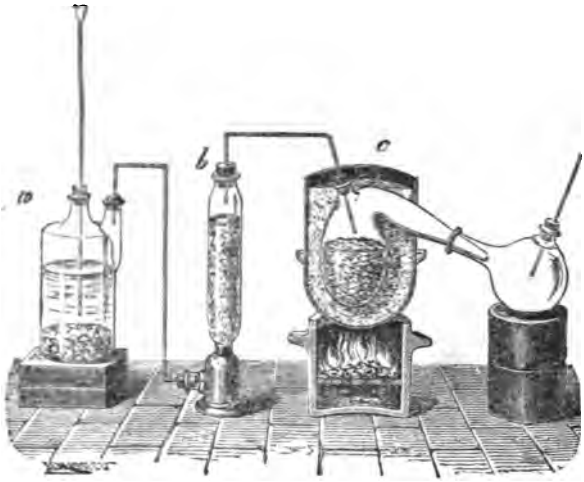

Fig. 21.

d'acide gallique et de pierre ponce, entièrement plongée dans du sable dont on peut prendre la température par un thermomètre qui n'est pas indiqué dans la figure. — L'acide pyrogallique entraîné par le courant gazeux passe dans le récipient *r*. — 100 parties d'acide gallique donnent ainsi 30 parties d'acide pyrogallique pur.

L'acide pyrogallique n'est pas un acide du tout, c'est un corps analogue à quelques matières colorantes et de la nature de l'*orcine* qu'on extrait des lichens. En contact avec les alcalis, il absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se transforme en un corps brun encore incomplétement connu ; c'est ainsi qu'un mélange d'a-

cide pyrogallique et de potasse nous fournit un moyen facile et rapide d'extraire l'oxygène d'un mélange gazeux, de l'air par exemple. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool ; sa solution aqueuse s'altère peu à peu en absorbant de l'oxygène. Il colore les sels de *protoxyde* de fer en *bleu foncé* (caractère distinctif), avec les sels ferriques il brunit immédiatement. Il réduit les sels d'or, de mercure et d'argent avec facilité. Lorsqu'il est pur, il forme des cristaux feuilletés ou aciculaires d'un blanc éclatant ; entièrement soluble dans l'alcool. On l'emploie beaucoup en photographie pour développer les épreuves, auxquelles il donne beaucoup de vigueur. — Il est soluble dans l'éther, ne rougit pas le tournesol et ne forme pas de sels. — Si pendant sa préparation la chaleur a été trop élevée, il est accompagné d'une substance noire insoluble, l'*acide métagallique*. L'acide pyrogallique bien préparé est sec, et se présente sous forme d'aiguilles aplaties ou de lames soyeuses, allongées, d'un blanc éclatant et solubles à la température ordinaire dans 2 1/4 parties d'eau ; sa saveur est très amère, et à l'état de pureté il n'a pas d'odeur.

C'est M. Regnault qui a préconisé l'emploi de l'acide pyrogallique comme agent révélateur.

D'après MM. Davanne et Girard, à qui la photographie doit d'excellentes recherches, on obtient à peu de frais un révélateur répondant à tous les besoins, en dissolvant dans 300 grammes d'eau distillée, 1 gramme d'acide citrique et 1 gramme d'acide pyrogallique.

Acide ellagique ($C^{14} H^{6} O^{10}$?). — Quand on épuise par l'eau les noix de galle pulvérisées et qu'on abandonne la dissolution à l'air dans le but de préparer l'acide gallique, il se produit, outre l'acide gallique, un autre acide qui est insoluble dans l'eau et qui reste dans le dépôt ; on peut l'en extraire au moyen de la potasse après avoir enlevé tout l'acide gallique par l'eau : c'est l'acide ellagique. Il est remarquable parce qu'on l'a aussi trouvé dans les concrétions (bézoards) très volumineuses qui se rencontrent parfois dans les intestins des ruminants, notamment dans ceux d'une espèce de chèvre sauvage de la Perse. On l'a également trouvé dans la racine de tormentille. — C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau même bouillante. Cet acide, très faible, ne rougit pas le tournesol, se dissout dans la potasse mais non dans l'ammoniaque, avec lequel il forme une combinaison insoluble.

ALCALOÏDES.

Les alcaloïdes sont des substances azotées fort remarquables, qui se trouvent dans les végétaux les plus divers en combinaison avec les acides végétaux. Ce sont en effet des bases comme la potasse, la soude ou l'ammoniaque, et elles se combinent comme ces alcalis avec les acides pour former des sels. Les alcaloïdes sont presque tous des poisons énergiques, leur action

sur l'économie animale est très curieuse. La *strychnine* par exemple, qui s'extrait des fruits du *strychnos nux-vomica*, tue en produisant le tétanos ; la *morphine*, qui s'extrait de l'opium, tue après avoir produit l'intoxication et le sommeil ; la *quinine* produit la fièvre ; l'*hyoscyamine*, l'*atropine*, la *daturine*, dilatent fortement la pupille, même à doses excessivement petites ; la *morphine*, et un alcaloïde encore inconnu de la fève de Calabar, font au contraire contracter l'iris. — Presque tous les alcaloïdes sont cristallins ; la *nicotine* qui s'extrait du tabac est cependant un liquide volatil, il en est de même de la *conine* extraite de la ciguë, et de l'*aniline*, alcaloïde artificiel qui se trouve dans l'huile volatile de houille, et qu'on obtient par l'action de la potasse sur l'indigo et par la décomposition de la nitro-benzine. — L'*émétine* est le principe qui fait vomir quand on prend l'ipécacuanha. Dans le café et le thé on trouve la *cafféine*, qu'on peut obtenir en plaçant du thé dans l'appareil servant à extraire l'acide pyrogallique par sublimation. — Une base très faible, la *piperine*, se trouve dans le poivre.

Tels sont les principaux alcaloïdes. La photographie ne s'est servi jusqu'ici que de la morphine, que M. Bartholomew a fait entrer dans quelques formules avec un certain succès. D'après leur nature, la plupart doivent agir en même temps comme *alcali* et comme *matière organique* pouvant faciliter la réduction des sels d'argent sous l'influence de la lumière. — Cependant, comme leur emploi définitif en photographie

semble assez douteux, je renverrai aux traités de chimie organique pour leur préparation, d'autant plus que celle-ci est généralement une opération assez délicate, et ne peut être décrite en peu de mots. — Le moyen général consiste à épuiser la substance végétale par de l'acide chlorhydrique *très dilué* et à précipiter ensuite la base végétale par un alcali. Mais comme dans cette opération plusieurs autres substances sont extraites et précipitées avec l'alcaloïde, il faut recourir à diverses opérations de purification, ce qui rend la préparation de ces corps très compliquée et très difficile. — Ils fonctionnent comme l'ammoniaque, qui peut être envisagée comme un alcaloïde gazeux. — Le premier alcaloïde connu (la morphine) a été isolé par Sertürnier ; un peu plus tard Pelletier et Caventou en isolèrent d'autres : la découverte de cette classe intéressante de composés naturels est donc toute française.

V

PARTIE ANALYTIQUE.

Dans ce qui précède nous avons déjà fourni, en indiquant les propriétés physiques et chimiques des corps simples et des corps composés, beaucoup de données qui permettront de juger de leur pureté. Nous ajouterons dans cette section, cependant, quelques procédés particuliers d'analyse pour apprécier facilement les composés les plus coûteux ou les plus employés dans la pratique photographique. — Nous donnons de plus quelques tableaux dont l'utilité sera reconnue dans la pratique, comme fournissant des données assez approximatives.

Les réactifs principaux sont : une solution de *chlorure de barium*, pour reconnaître la présence de l'acide sulfurique et des sulfates par un précipité blanc insoluble dans les acides ; une solution de *nitrate d'argent*

pour reconnaître le chlore et les chlorures par un précipité blanc, insoluble dans les acides et soluble dans l'ammoniaque ; une solution d'*oxalate d'ammoniaque*, qui sert à reconnaître la présence de la chaux dans l'eau par un précipité blanc soluble dans les acides, insoluble cependant dans l'acide acétique. Une solution de *ferrocyanure de potassium* sert à reconnaître les sels de peroxyde de fer par un précipité bleu de prusse, et les sels de cuivre par un précipité rouge-brun qu'elle produit dans leurs solutions. On peut y ajouter encore la *potasse*, le *carbonate de soude*, et le *sulfure d'ammonium* qui précipite à l'état de sulfure noir le plomb, le cuivre, l'argent de leurs solutions *acides*, et le fer à l'état de sulfure noir de sa dissolution *neutre* seulement. Pour reconnaître le tannin, on se sert d'une solution de gélatine et réciproquement; l'acide gallique se reconnaît en ce qu'il produit de *l'encre* avec les sels de fer. On emploie le papier de tournesol bleu pour reconnaître la présence d'un acide libre par la couleur rouge que prend alors ce papier; le papier de tournesol rougi sert de même pour reconnaître la présence d'un alcali, de l'ammoniaque ou d'un sel à réaction alcaline, qui le ramènent au bleu. On se sert souvent d'une solution de permanganate de potasse pour reconnaître la présence de la matière organique dans l'eau, dans l'air et dans les solutions; mais toutes les matières organiques ne détruisent pas la couleur du permanganate immédiatement et à froid; il faut donc souvent chauffer un

peu et attendre quelque temps. — Comme l'acide tartrique précipite les sels de potasse concentrés, on emploie ces derniers pour reconnaître la présence de cet acide, etc. — D'ailleurs nous allons voir les opérations à faire pour reconnaître la pureté de certaines substances :

Essai de l'eau distillée. — L'eau distillée *pure* ne doit pas former de précipité avec les réactifs suivants :

L'*eau de chaux* ou de *baryte*, qui indiquent la présence de l'acide carbonique par formation d'un précipité blanc ;

Le *chlorure de barium*, qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte en présence de l'acide sulfurique insoluble dans les acides ;

L'*azotate d'argent*, qui signale le chlore par un précipité blanc insoluble dans les acides, mais soluble dans l'ammoniaque ;

L'*oxalate d'ammoniaque*, qui donne un précipité blanc d'oxalate de chaux si cette base se trouve dans l'eau ;

Le *sulfure d'ammonium*, qui précipite le fer, le plomb, etc., sous forme de précipité noir.

Exposée à la lumière après y avoir ajouté un peu d'azotate d'argent, elle ne doit pas noircir, ce qui indique de la matière organique. — Quelques gouttes évaporées sur une lame de platine ne doivent pas laisser de résidu.

Essai de l'acide azotique. — Quelques centimètres cubes de l'acide étendu d'eau distillée pure ne

doivent pas précipiter par l'addition d'une solution étendue de nitrate d'argent, ce qui indiquerait le chlore ou l'iode; ni par une solution étendue de chlorure de barium qui constaterait la présence de l'acide sulfurique. L'acide évaporé sur une lame de platine ne doit pas laisser de résidu. — Pour savoir approximativement le degré de concentration de l'acide pur, on peut se servir de l'aréomètre de Baumé et de la table que voici :

Degrés de Baumé.	Densité.	Acide réel ($Az\ O^5$) pour cent.
10	1.070	10.3
15	1.109	15.2
20	1.151	21.5
30	1.245	33.4
32	1.266	35.8
36	1.310	42.2
38	1.333	45.4
41	1.376	51.9
45	1.422	61.9
46	1.434	62.9
49	1.478	72.9
51	1.498	84 2

Examen de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique du commerce est souvent plus ou moins jaune, coloration qui est toujours due à un peu de fer, ainsi que je m'en suis assuré souvent. Quand on prépare l'acide chlorhydrique dans le laboratoire par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, on fera bien d'ajouter de l'acide du commerce, l'opération

marche plus tranquillement (Pisani). L'acide qui contient du fer laisse du perchlorure de fer si on évapore avec soin quelques gouttes sur une lame de platine. A une certaine température, ce chlorure se volatilise en laissant toujours plus ou moins d'oxyde rouge sur la lame. — Pour juger assez approximativement de la force de l'acide commercial on peut se servir de l'aréomètre de Baumé :

Degrés de Baumé.	Acide pour 100 en poids.	Densité.
22	36.36	1.18
20	32.32	1.16
18	28.28	1.14
16	24.24	1.12
14	20.20	1.10
12	18.18	1.09
10	14.14	1.07
8	12.12	1.06
6	8.8	1.04
4	4.4	1.02
2	2.2	1.01
0	0.0	1.00

On peut préparer un acide ayant 1.21 de densité et renfermant 42.43 pour cent en poids d'acide réel (Cl H) ; c'est un produit de laboratoire.

Acide sulfurique. — Si cet acide renferme de l'acide nitrique, il décolore une ou deux gouttes d'une solution d'indigo dans l'acide sulfurique concentré, solution qu'on étend beaucoup avant de l'employer pour faire l'essai ; on peut apprécier la quantité d'acide

azotique que contient l'échantillon essayé, par la quantité de solution d'indigo qui est décolorée. — Un acide qui a une odeur d'huile d'amandes amères, renferme de la nitrobenzine. Il est rare qu'on rencontre du chlore, on le met en évidence en versant une goutte de l'acide sulfurique à essayer dans une solution étendue de nitrate d'argent, qui se trouble par la formation du chlorure d'argent. — Voici le tableau qu'on emploie dans l'industrie pour obtenir des résultats assez approximatifs concernant la force de l'acide :

Degrés de Baumé.	Acide monohydraté SO^3, HO pour cent.	Acide anhydre SO^3, pour cent.	Densité.
66	100	81.5	1.84
65	90	73.3	1.81
60	81	65.2	1.71
55	71	57.8	1.61
50	64	52.0	1.53
45	57	46.5	1.45
40	49	39.9	1.38
35	43	35.0	1.32
30	36	29.3	1.26
25	29	23.6	1.21
20	23	18 7	1.16
15	17	13.8	1.11
10	11	8.9	1.07
5	5	4.0	1.03
0	0	0.0	1 00

L'acide pur ne laisse aucun résidu quand on l'évapore sur une lame de platine.

Essai de l'hyposulfite de soude. — La solution dans l'eau distillée ne doit pas précipiter par le chlorure de barium (présence de l'acide sulfurique). Un poids quelconque d'hyposulfite de soude pur décolore la moitié de son poids d'iode dissous dans l'alcool; ainsi 1 gramme d'hyposulfite décolore exactement 0 gr. 51 d'iode.— On doit donc pouvoir verser 0 gr. 51 d'iode dans une solution de 1 gramme d'hyposulfite préalablement mêlé à un peu d'empois d'amidon, sans produire de couleur bleue, quelque soin qu'on mette à bien mélanger les liqueurs.

Essai de l'iodure de potassium. — Ce sel est souvent assez impur ; il peut renfermer du carbonate, du sulfate, du chlorure et de l'iodate de potassium, etc., qu'il faut savoir reconnaître.

La présence de carbonate de potasse dans ce sel le fait cristalliser en petits cristaux fort déliquescents à l'air ; en ajoutant à sa solution quelques gouttes de chlorure de calcium, on obtient un précipité blanc de carbonate de chaux.

Le sulfate de potasse se reconnaît, comme toujours, par le chlorure de baryum, qui y produit un précipité insoluble dans les acides.

Pour reconnaître la présence du chlorure, on précipite une petite quantité d'iodure par une solution de nitrate d'argent, on recueille le précipité sur un filtre et on verse dessus de l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale filtrée précipite abondamment en blanc par addition d'acide nitrique.

On met en évidence l'*iodate* en ajoutant un cristal d'acide citrique, ou une goutte ou deux d'acide sulfurique dilué, à la solution de l'iodure; s'il y a une quantité notable d'iodate, la liqueur prendra une coloration jaune au bout de quelques minutes.

Enfin, si l'iodure renferme un excès de potasse caustique, on le reconnaîtra en ajoutant quelques gouttes d'une solution alcoolique d'iode ; en présence de la potasse, ce réactif se décolore immédiatement ; en cas contraire il colore la liqueur en jaune.

Essai du brômure de potassium. — On reconnaît la présence du carbonate, du sulfate et de la potasse libre comme dans le paragraphe précédent ; mais ce qui est plus difficile à reconnaître, c'est la présence du *chlore*, dans le cas, par exemple, où le brômure serait falsifié avec du chlorure de potassium. En précipitant la solution par le nitrate d'argent, on n'arrive pas à reconnaître la fraude, car le chlorure et le brômure d'argent sont précipités et sont solubles dans l'ammoniaque. — Si on soupçonne une falsification de cette sorte, il vaut mieux mettre le sel entre les mains d'un chimiste analytique expérimenté. Il faut en tout cas avoir recours à l'analyse quantitative du sel. On en précipite un poids donné par un excès de nitrate d'argent, on recueille et on lave le précipité, on le dessèche, on le fait fondre dans un creuset en porcelaine tarée à l'avance et on le pèse : 100 parties de brômure de potassium pur doivent donner ainsi 158 parties de brômure d'argent.

Voici un petit tableau dont on peut se servir pour faire l'essai du brômure de potassium :

POIDS DU SEL ESSAYÉ.	POIDS DU PRÉCIPITÉ par le nitrate d'argent.
1.00 gramme de brômure de potassium pur	1.58 gramme.
1.00 gram. de brômure contenant un quart de son poids de chlorure.	1.67 —
1.00 gram. de brômure contenant moitié de son poids de chlorure.	1.76 —
1.00 gram. de brômure contenant trois quarts de son poids de chlorure. . . .	1.82 —
1.00 gram. de chlorure de potassium pur	1.94 —

Ainsi en pesant 1 gramme du sel à essayer, le précipitant par le nitrate d'argent et pesant ce dernier après l'avoir fait fondre à une chaleur modérée, on pourra juger de son état de pureté (T. L. P.).

Il faut se rappeler aussi que le brômure d'argent forme un précipité blanc *jaunâtre, peu soluble dans l'ammoniaque*, tandis que le chlorure est un précipité *blanc, très soluble dans l'ammoniaque, même étendue.* La présence de l'iode peut être reconnue à ce que le précipité produit par l'acétate de plomb est jaunâtre au lieu d'être blanc.

Sels de lithium. — Comme les sels de lithium *purs* sont assez chers, ils peuvent être falsifiés avec des sels de potasse et de soude.

Le *chlorure de lithium* est soluble dans l'alcool absolu, et même dans un mélange d'alcool et d'éther; on peut ainsi le séparer du chlorure de sodium et de potassium. Les sels de potasse précipitent par le chlorure de platine en jaune, et les sels de soude, en colorant la flamme de l'alcool en jaune, masquent la couleur carmine produite par les sels de lithine dans les mêmes circonstances. Ces réactions suffisent pour mettre en évidence la présence de la potasse et de la soude dans les sels de lithine. Si un sel de lithine contient de la potasse, sa solution concentrée précipitera par un excès d'acide tartrique.

Essai du cyanure de potassium. — Ce sel est rarement pur. Il se décompose quand il est exposé à l'air en produisant du carbonate de potasse. Certains échantillons renferment la moitié de leur poids de carbonate. L'alcool concentré dissout le cyanure et laisse le carbonate. — On peut constater le degré de pureté du cyanure en estimant la quantité d'*oxyde rouge de mercure* qu'il peut dissoudre. 12 parties de cyanure de potassium *pur* dissolvent 20 parties d'oxyde rouge de mercure en poudre fine. On sait aussi que 0.814 gram. de cyanure décolorent exactement 3 gram. 172 d'iode en solution alcoolique, mais cette méthode de dosage exige beaucoup d'iode, à moins qu'on n'agisse sur de très petites quantités de cyanure.

Essai du nitrate d'argent. — L'essai du nitrate d'argent ne présente aucune difficulté. Si sa solution rougit le papier de tournesol, il contient un excès d'acide. Si elle bleuit par une addition d'ammoniaque, elle renferme du cuivre. On a falsifié le nitrate d'argent avec du salpêtre ; pour reconnaître cette fraude, on n'a qu'à précipiter la solution par un excès d'acide chlorhydrique, la liqueur surnageante ne doit rien laisser quand on l'évapore sur une lame de platine. — Si on l'a falsifié avec un sel d'ammoniaque, la solution traitée par l'acide chlorhydrique et la liqueur surnageante évaporée sur une lame de platine laisse du chlorure d'ammonium, qui se volatilise cependant à une chaleur un peu élevée. On reconnaîtra encore la présence d'un sel d'ammoniaque dans le nitrate d'argent par la forte odeur ammoniacale qui se développe quand on mêle sa solution avec de la soude caustique, et par les vapeurs bleuâtres abondantes qui apparaissent alors, quand on approche une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique. Dans les grands établissements de photographie, il est quelquefois utile de pouvoir doser la quantité d'argent d'un bain qui s'est appauvri par l'usage. Le moyen le plus facile est peut-être le suivant : on fait une liqueur normale de sel marin, en dissolvant 17 gram. 19 de sel *pur* dans un volume d'eau un peu moindre qu'un litre, et ajoutant ensuite de l'eau jusqu'à ce que le total de la solution représente exactement 1 litre ; 10 centimètres cubes de cette liqueur décomposent exactement 0 gr. 5

de nitrate d'argent. On prend alors une portion du bain à essayer, s'il est acide on le neutralise au moyen de la craie et on le filtre. Au moyen d'une pipette, on mesure 10 cent. cubes de la liqueur normale qu'on verse dans un verre, on y ajoute encore quelques gouttes d'une solution de bichromate de potasse, de sorte que la liqueur soit jaune clair. On verse la solution d'argent à essayer dans une burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes, et on la verse peu à peu dans la solution salée. Il se fait d'abord un précipité blanc de chlorure d'argent, et chaque goutte fait en tombant une tache rouge (chromate d'argent) qui disparaît en remuant, enfin la dernière goutte donne tout à coup à la liqueur une teinte rouge cramoisi. On s'arrête alors et on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes employés, cette quantité contient 0 gram. 5 de nitrate d'argent. Il suffit de diviser 50 par le nombre de centimètres cubes employés pour avoir la valeur *pour cent* du bain en nitrate.

Essai du chlorure d'or. — On décompose par la calcination un poids connu du sel et on pèse le résidu d'or. 1 gramme de chlorure d'or pur doit laisser 0.785 gramme d'or (1) ; mais il contient presque toujours un excès d'eau ou d'acide. — Si ce chlorure était falsifié avec d'autres sels, tels que le *chlorure de so-*

(1) Le chlorhydrate cristallisé, $Au^2 Cl^3$, H Cl, laisse pour 1 gramme 0.733 gramme d'or.

dium, on le découvrirait en calcinant un peu du sel à essayer dans un creuset ou capsule de porcelaine; quand tout s'est refroidi, on verse sur le produit de la calcination de l'eau distillée qu'on chauffe légèrement, le sel marin se dissout. Cette liqueur, évaporée sur une lame de platine, laisse un résidu ; traitée par le nitrate d'argent, elle donne un précipité de chlorure d'argent.

Essai du sel d'or (hyposulfite d'or et de soude). — Ce sel doit être cristallisé en aiguilles fines, très solubles dans l'eau. Le sel commercial contient souvent un très grand excès d'hyposulfite de soude. On peut l'analyser, en ajoutant à un poids donné du sel quelques gouttes d'acide nitrique fort et pur; ajoutant ensuite de l'eau, on recueille l'or qui reste et on le pèse après l'avoir calciné. 1 gramme du sel pur laisse ainsi 0.367 gramme d'or.

TRAITEMENT DES RÉSIDUS D'OR ET D'ARGENT.

Ces résidus, qui contiennent ordinairement de l'hyposulfite de soude, de l'acide pyrogallique, du sulfate de fer, du cyanure de potassium, de l'acide acétique, des sels d'argent et d'or, etc., sont généralement précipités par le foie de soufre. Mais M. Peligot préfère les traiter de la manière suivante : on introduit dans ces liquides (qui sont le plus souvent alcalins et contiennent quelques grammes d'or et d'argent par litre)

une *feuille mince de zinc* qu'on laisse plongée dans la dissolution pendant 24 heures. L'argent et l'or sont précipités à l'état métallique. On s'assure que tout l'argent a disparu de la liqueur en en faisant *bouillir* un peu avec de l'acide chlorhydrique, qui précipiterait du chlorure s'il restait encore de l'argent. Le précipité noir produit par le zinc est lavé sur un filtre après avoir été traité par un peu d'acide sulfurique étendu. On y ajoute ce qui provient du brossage du zinc sous l'eau. La feuille peut alors servir de nouveau. Le filtre est brûlé et les métaux fondus en culot dans un creuset de terre avec un peu de sel et de borax. Le mélange métallique, traité par l'acide azotique, donne de l'azotate d'argent, et l'or reste sous forme de poudre noire. Si on décompose les solutions par le sulfure de potassium (foie de soufre), il faut opérer loin des épreuves photographiques, qui peuvent être attaquées par le gaz sulfhydrique qui se dégage : — On verse dans les solutions, sans se préoccuper des dépôts qui peuvent exister dans les vases qui servent à les recueillir, un excès de sulfure alcalin jusqu'à ce qu'on obtienne une odeur d'acide sulfhydrique (œufs pourris) qui ne disparaît plus en remuant (il vaut mieux que la liqueur soit un peu acide); on laisse déposer le précipité, on décante la liqueur surnageante et on recueille le dépôt soit sur une toile ou sur un entonnoir, on le laisse égoutter et sécher. On le calcine alors sous une cheminée qui tire bien, le soufre en excès brûle quand le tout est chauffé au rouge sombre ; pendant ce temps,

on remue la matière avec une tige de fer (pas de cuivre) et *on a soin de laisser brûler tout le soufre en excès*. On pulvérise le sulfure d'argent qui reste et on le mêle intimement avec son poids de salpêtre pulvérisé; on projette ce mélange, *cuillerée par cuillerée*, dans un creuset chauffé au rouge d'avance, en n'ajoutant chaque nouvelle portion que lorsque la précédente est en pleine fusion, afin d'éviter les projections. Quand le tout est ainsi introduit dans le creuset, on donne un bon coup de feu pendant une demi-heure sous le creuset fermé; en retirant le creuset du feu, on le tape deux ou trois fois contre la terre pour faire réunir le culot d'argent au fond. Après refroidissement, on le casse pour retirer le culot.

Les précipités de chlorure d'argent, recueillis à l'état humide et mis en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique dilué, sont réduits à l'état d'argent métallique. On le lave par décantation et on recueille sur un filtre; on peut le conserver pour faire du nitrate sans le fondre.

Les rognures de papier imbibé de sels d'argent doivent être conservées. Quand la masse en est considérable, on la brûle pour en recueillir la cendre, qu'on fond avec un poids égal de carbonate de soude au rouge vif: il reste un bouton d'argent.

Essai de l'acide acétique. — Cet acide pur doit se volatiliser sur une lame de platine sans laisser de résidu. Étendu de son volume d'eau, il ne doit pas précipiter par le chlorure de baryum (ce qui indique-

rait l'acide sulfurique. — Cet acide se rencontre souvent dans le vinaigre, et cause des maux d'estomac quand on fait usage pour l'alimentation d'un produit ainsi falsifié). L'acide chlorhydrique est mis en évidence par le nitrate d'argent, et si l'acide acétique ou le vinaigre contient de l'acide nitrique, ce liquide possède la propriété de décolorer la solution étendue d'eau d'indigo dans l'acide sulfurique concentré. Quant à la force de l'acide, on ne peut la déterminer, même approximativement, par l'aréomètre, ainsi qu'on peut le voir par la table que voici :

DEGRÉS de Baumé.	QUANTITÉ D'EAU pour cent d'acide, $C^4 H^4 O^4$.	DENSITÉ.
9.0	0.0	1.0630
10.5	10.0	1.0742
11.0	22.5	1.0770
11.4	32.5	1.0791
11.0	43.0	1.0763
10.5	55.0	1.0742
9.0	112.2	1.0630

Donc, pour connaître la composition d'un échantillon d'acide acétique, il est beaucoup plus sûr de faire un essai acidimétrique, c'est-à-dire de déterminer combien il peut saturer d'alcali, et de faire un essai comparatif avec de l'acide acétique cristallisable. Pour cela, on pèse 1 gramme de carbonate de soude pur et sec qu'on dissout dans de l'eau, on y ajoute de la teinture de tournesol et on verse l'acide cristalli-

sable goutte à goutte d'une burette graduée, jusqu'à ce que la liqueur bleue tourne au rouge franc d'une manière permanente : je suppose qu'on ait employé ainsi 10 centimètres cubes d'acide cristallisable. On fait exactement la même opération avec l'acide acétique à essayer : je suppose qu'il en a fallu 20 centimètres cubes. Ce dernier est donc moitié plus faible que l'acide cristallisable. — Avant de faire cet essai, il faut s'assurer que dans l'acide acétique essayé il n'y ait pas d'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique, qui viendraient fausser les calculs.

Essai de l'éther. — Les impuretés qu'on est sujet à trouver dans l'éther sont surtout l'alcool et l'eau. On reconnaît l'*eau* à ce qu'un morceau de chlorure de calcium (fondu, tel qu'on l'emploie pour dessécher les gaz, etc.) placé dans un tube à réactif contenant l'éther, s'humecte, et si la quantité d'eau est considérable se dissout en quantité notable. — On reconnaît la présence de l'*alcool* en agitant l'éther dans un petit tube avec un volume connu d'eau, 4 ou 5 centimètres cubes par exemple, et laissant le mélange se séparer en deux couches. Si l'éther est pur, le volume d'eau n'augmente que très peu (car l'éther est peu soluble dans l'eau, et l'eau est peu soluble dans l'éther) ; mais s'il y a de l'alcool, le volume d'eau augmentera d'une manière notable (car l'alcool et l'eau se mêlent en toutes proportions). — L'éther pur ne doit pas rougir le papier de tournesol ; évaporé au soleil ou à une très douce chaleur sur un verre de montre, il ne doit

laisser aucune espèce de résidu et encore moins de la graisse ou de l'huile de mauvaise odeur.

Essai de l'alcool. — L'alcool est une des substances qui se dilatent le plus par la chaleur. Il y a une différence de 5 pour cent dans le volume d'alcool en été et en hiver, c'est à dire qu'un volume d'alcool qui pèse 100 en été ne pèsera que 95 en hiver. Il est donc plus profitable d'acheter les liqueurs spiritueuses pendant l'hiver, car on les vend toujours au volume.

Pour trouver la force de l'alcool, après qu'on s'est assuré qu'il ne contient pas d'acide acétique ou d'autres impuretés, on se sert d'un petit instrument analogue à l'aréomètre de Baumé, c'est l'*alcoomètre de Gay-Lussac*. En plongeant cet instrument dans le liquide, on sait combien 100 parties de ce liquide contiennent d'alcool absolu, car la valeur en centièmes est indiquée exactement par le degré lu sur l'instrument. L'alcool à 85 renferme 85 d'alcool absolu et 15 d'eau pour cent, etc. L'essai se fait à la température ordinaire, 15° centigrades.

On arrive au même but en prenant la densité de l'alcool soit au moyen de l'aréomètre de Baumé, soit en pesant un volume de l'alcool à l'aide d'une balance sensible et comparant ce poids au poids d'un même volume d'eau. — La table suivante donne la quantité pour cent d'alcool absolu qui correspond à une densité quelconque, à la température ordinaire :

ALCOOL pour cent.	DENSITÉ (1).	ALCOOL pour cent.	DENSITÉ.
48	0.9228	76	0.8581
50	0.9184	78	0.8533
52	0.9135	80	0.8483
54	0.9090	82	0.8434
56	0.9047	84	0.8382
58	0.9001	86	0.8331
60	0.8956	88	0.8279
62	0.8908	90	0.8228
64	0.8863	92	0.8172
66	0.8816	94	0.8118
68	0.8769	96	0.8061
70	0.8721	98	0 8001
72	0.8672	100	0.7938
74	0.8625		

Evaporé sur un verre de montre, l'alcool pur ne doit pas laisser de résidu. On reconnaît la présence d'*huile de pomme de terre* dans l'alcool par la mauvaise odeur qu'il laisse aux vases qui l'ont contenu ; ou bien quand, mêlé avec un peu de nitrate d'argent et d'ammoniaque, il forme un précipité rougeâtre ou noir sous l'influence de la lumière. — L'*esprit de bois* (alcool méthylique) donne à l'alcool une odeur particulière, abaisse son point d'ébullition, et lui fait prendre une coloration marquée quand on y ajoute de l'hydrate de potasse.

(1) On trouvera plus loin les degrés de l'aréomètre Baumé (pour les liquides moins lourds que l'eau) qui correspondent à ces densités.

Examen des acides gallique, tannique, pyrogallique, citrique, etc. — Je ne peux que renvoyer aux paragraphes qui concernent ces corps, où on trouvera leurs propriétés caractéristiques. Ils doivent tous se consumer sans laisser de résidu sur une lame de platine. L'acide citrique est quelquefois mêlé d'acide tartrique (j'ai prouvé ailleurs que ces deux acides peuvent même se combiner ensemble. — *Chemical News*, pour l'année 1862). On reconnaît la présence de l'acide tartrique, en ce que la solution concentrée de l'acide citrique à essayer précipite par une addition d'une solution concentrée de sel de potasse, surtout en agitant la liqueur.

Aréomètres de Baumé.

Il y a deux aréomètres de Baumé, l'un pour les *liquides plus lourds que l'eau* (acide sulfurique, acide nitrique, sels, etc.), l'autre pour les *liquides moins lourds que l'eau* (alcool, huiles, essences, éthers composés, etc.). L'aréomètre pour les liquides plus légers que l'eau est gradué en marquant 10 degrés au point d'affleurement dans l'eau distillée : 10 degrés de l'instrument pour les liquides plus légers que l'eau correspondent donc au *zéro* de l'instrument fait pour les liquides plus lourds que l'eau (et à 100 du densimètre de Gay-Lussac), et à 1.000 de densité.

Voici les tables pour l'usage de l'aréomètre de Baumé :

Aréomètre de Baumé

POUR LES LIQUIDES PLUS LOURDS QUE L'EAU.

POINTS d'affleurement ou degrés.	DENSITÉ du liquide.	POINTS d'affleurement ou degrés.	DENSITÉ du liquide.
0	1.000	36	1.332
1	1.007	37	1.345
2	1.014	38	1.357
3	1.022	39	1.370
4	1.029	40	1.383
5	1.036	41	1.397
6	1.044	42	1.410
7	1.052	43	1.424
8	1.060	44	1.438
9	1.067	45	1.453
10	1.075	46	1.463
11	1.083	47	1.483
12	1.091	48	1.498
13	1.100	49	1.514
14	1.108	50	1.530
15	1.116	51	1.546
16	1.125	52	1.563
17	1.134	53	1.580
18	1.143	54	1 597
19	1.152	55	1.615
20	1.161	56	1.634
21	1.171	57	1.662
22	1.180	58	1.671
23	1.190	59	1.691
24	1·199	60	1.711
25	1.210	61	1.732
26	1.221	62	1.753
27	1.231	63	1.774
28	1.242	64	1.796
29	1.252	65	1.819
30	1.262	66	1,842
31	1.275	67	1.872
32	1.286	68	1.897
33	1.296	69	1.921
34	1.309	70	1.946
35	1.320		

Aréomètre de Baumé

POUR LES LIQUIDES MOINS LOURDS QUE L'EAU.

POINTS d'affleurement ou degrés.	DENSITÉ du liquide.	POINTS d'affleurement ou degrés.	DENSITÉ du liquide.
10	1.000	30	0.878
11	0.993	31	0.872
12	0.987	32	0.867
13	0.979	33	0.862
14	0.973	34	0.857
15	0 966	35	0.852
16	0.960	36	0.847
17	0.953	37	0.842
18	0.947	38	0.837
19	0 941	39	0.832
20	0.935	40	0.827
21	0.929	41	0.823
22	0.923	42	0.818
23	0.917	43	0.813
24	0.911	44	0.809
25	0.905	45	0.804
26	0.900	46	0.800
27	0.894	47	0.795
28	0.888	48	0.791
29	0.883		

APPENDICE.

FABRICATION DE L'IODE EN ÉCOSSE,

D'après M. Thomas GRAHAM, *correspondant de l'Institut de France.*

Une très grande quantité d'iode est préparée à Glascow, en Ecosse, au moyen des cendres de varech, provenant des algues marines ramassées sur les côtes d'Irlande et de l'ouest de l'Ecosse. Les algues marines jetées par les vagues sur la côte sont recueillies, séchées, et ensuite brûlées dans une cavité peu profonde, dans laquelle les cendres s'accumulent et fondent par la chaleur, car elles sont assez fusibles. La masse, fondue et concassée en gros morceaux, constitue le *kelp*. C'est de cette substance qu'on extrayait autrefois le carbonate de soude, qui n'entre que pour 2 à 5 pour cent dans sa composition. — Aujourd'hui on en extrait l'iode et le chlorure de potassium. — Le

kelp n'est pas également riche en iode. Celui qui provient des longues talles arrondies du *fucus palmatus* et des *laminaria* est celui qui en contient le plus. Une température trop élevée dans la calcination des algues augmente la quantité de carbonate alcalin, mais diminue celle de l'iode, à cause de la volatilité des iodures alcalins à une chaleur rouge. Le *kelp* qui contient le plus d'iode contient aussi le plus de chlorure de potassium.

Le *kelp*, concassé en fragments plus ou moins petits, est lessivé avec de l'eau à laquelle il cède environ la moitié de son poids de sels solubles. — La solution est évaporée dans un large vase ouvert, et quand la concentration a été poussée jusqu'à un certain point, le liquide commence à déposer ses sels de soude, savoir : du chlorure de sodium, du carbonate et du sulfate de soude, qu'on extrait de la liqueur au moyen de pelles percées de trous. Le liquide est ensuite coulé dans un autre vase plat, peu profond, où il dépose encore une masse de cristaux ; ces derniers sont du chlorure de potassium. On répète la même opération avec l'eau-mère de ces cristaux jusqu'à ce qu'elle n'en donne plus. Il reste à la fin un liquide dense et de couleur foncée, qui contient l'iode sous forme d'iodure de sodium probablement mélangé à plusieurs autres sels. C'est ce qu'on appelle la *lessive d'iode*. — On y ajoute graduellement de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour rendre le liquide franchement acide ; il se produit ainsi un dégagement d'acide carbonique,

d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique, tandis qu'il se dépose une quantité notable de soufre. On laisse reposer la liqueur acide pendant 24 à 48 heures ; ensuite on y ajoute du peroxyde de manganèse et on le chauffe pour en séparer l'iode. — Cette partie de l'opération se fait dans un cylindre de plomb *a* (fig. 22)

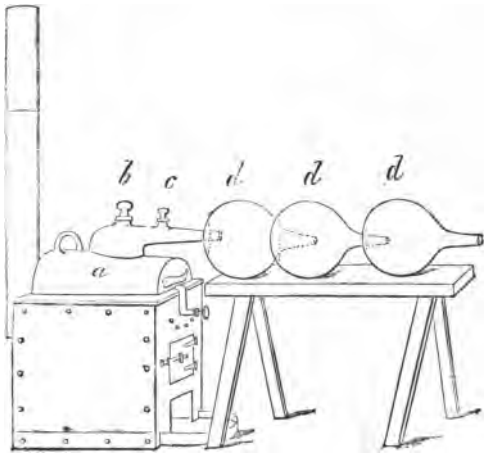

Fig. 22.

chauffé dans un bain de sable ; le cylindre a une ouverture à laquelle s'adapte une sorte de chapiteau luté avec de la terre de pipe. Dans le chapiteau il y a deux orifices, l'un plus grand *b*, l'autre plus petit *c*, fermés par des bouchons en plomb ; une série de ballons à deux ouvertures *d*, *d*, *d*, servent de récipients, leurs jointures étant également lutées. Cette espèce de cor-

nue étant chauffée à 60° centigrades, on y introduit le peroxyde de manganèse et on lute le chapiteau ; l'iode se dégage aussitôt et vient se condenser dans les ballons ; on surveille attentivement ce dégagement en ouvrant de temps en temps le bouchon *c*, et ajoutant s'il est nécessaire de l'acide sulfurique ou du peroxyde de manganèse par l'ouverture *b*, jusqu'à ce que tout l'iode soit dégagé. Le succès de l'opération dépend de la lenteur avec laquelle elle est conduite. Si la température est trop élevée, il se dégage quelquefois du chlore, qui, se combinant avec l'iode, s'échappe de l'appareil sous forme de vapeurs âcres de chlorure d'iode. Un peu de cyanure d'iode accompagne quelquefois ce dernier, et à raison de sa volatilité se dépose dans le dernier ballon sous forme de longues aiguilles prismatiques flexibles. — Si on emploie un grand excès d'acide sulfurique, on peut se dispenser d'ajouter du manganèse ; mais on préfère employer ce dernier et opérer à une température peu élevée.

OLÉATE D'ARGENT.

Le *Moniteur de la Photographie* a décrit dernièrement un procédé de photo-lithographie basé sur l'emploi de l'*oléate d'argent*. Ce procédé est dû à M. Quaglio, ingénieur viennois. L'acide oléique est l'acide gras contenu dans l'huile d'olive, l'oléate d'argent est donc un *savon d'argent*. On l'obtient en précipitant

une solution de savon de Marseille par le nitrate d'argent. Le précipité d'oléate d'argent est un corps blanc, jaunâtre, doux, semblable à la cire. Il se décompose rapidement sous l'influence de la lumière ; 5 ou 7 minutes d'exposition le noircissent complètement. Il est possible que ce composé soit un jour beaucoup employé en photographie sur métal, sur pierre ou sur bois, comme on a déjà employé l'oxalate d'argent. Appliqué sur verre dépoli et placé sous un négatif, l'oléate d'argent donne une épreuve d'un beau noir qu'on peut fixer à l'acide chlorhydrique dilué et après à l'hyposulfite de soude. — (Voy. un art. de M. Liesegang dans le *Moniteur de la Photographie*, 15 août 1863.)

NITRATE DE BISMUTH.

M. J. Balsamo a montré (le *Cosmos*, 13 oct. 1863) qu'on peut employer le *nitrate de bismuth* pour le virage, au lieu du chlorure d'or. Pour obtenir ce bain, on dissout le métal dans l'acide nitrique et l'on ajoute un excès d'*acide acétique* pour empêcher la formation d'un sous-sel insoluble quand on ajoute de l'eau. Si ce composé remplit bien les fonctions du chlorure d'or, on conçoit qu'il serait infiniment moins coûteux que ce dernier.

FIN.

TABLE.

PRÉFACE v

I. PRINCIPES GÉNÉRAUX.

Objet de la chimie. Mélange. Combinaison 1
Corps simples et corps composés 2
Équivalents 5
Proportions multiples 6
Nomenclature 8
Affinité chimique 13
États des corps 15
Applications des équivalents 18
Manipulations chimiques. Dissolution, filtration, précipitation, lavage, décantation et lévigation, application de la chaleur, pesée 20
Manière d'étudier la chimie 28

II. MÉTALLOÏDES.

OXYGÈNE 31
HYDROGÈNE. Eau. Eau oxygénée 36
AZOTE. Air atmosphérique, protoxyde d'azote, deutoxyde d'azote, acide azoteux, acide hypoazotique, acide azotique. Aréomètres. Ammoniaque 41
PHOSPHORE. Phosphore et oxygène, phosphore et hydrogène . . 48

ARSENIC. Ses combinaisons. Photographie pendant la nuit . . . 51
CARBONE. Carbone et oxygène, carbone et hydrogène 53
BORE. Ses combinaisons 57
SILICIUM. Acide silicique. Collodion minéral. Siliciure d'hydrogène 57
SOUFRE. Acide sulfureux. Acide sulfurique. Acide hyposulfureux. Acide sulfhydrique. Sulfure de carbone. Cyanogène. 61
SÉLÉNIUM et TELLURE 68
CHLORE. Oxydes de chlore. Acide chlorhydrique. Eau régale. Chlorures de carbone, de phosphore et de soufre 68
BRÔME. Brôme et oxygène. Acide brômhydrique. 73
IODE. Composés d'iode. Composés du chlore, brôme et iode . . 77
FLUOR. Acide fluorhydrique. Fluorure de silicium 82

III. MÉTAUX.

Classification. 85
POTASSIUM. Potasse. Sulfures de potassium. Chlorure. Iodure. Brômure. Fluorure. Carbonate de potasse. Bicarbonate. Sesquicarbonate. Silicate. Sulfite. Hyposulfite. Sulfate. Bisulfate. Hypochlorite. Azotate. 87
SODIUM. Soude. Sulfures. Chlorure Brômure. Iodure. Sulfate de soude. Sulfite. Hyposulfite. Carbonate. Phosphate. Borate. Silicate 98
LITHIUM. Lithine. Chlorure. Iodure. Brômure. 105
CŒSIUM et RUBIDIUM 107
THALLIUM 107
CALCIUM. Chaux. Chlorure de calcium. Hypochlorite de chaux. Brômure de chaux. Chlorobrômure de chaux. Brômure de calcium. Iodure. Fluorure. Sulfate de chaux. Carbonate. Phosphates 108
STRONTIUM. 113
BARYUM. Baryte. Chlorure de baryum. Brômure barytique. . . . 113
MAGNÉSIUM. Magnésie. Chlorure de magnésium. Iodure. Brômure. Azotate de magnésie. 115
ALUMINIUM. Alumine. Chlorure et iodure. Alun. Kaolin. Verre. 118
GLUCINIUM, ZIRCONIUM, THORIUM, CÉRIUM, YTTRIUM, LANTHANIUM, DIDYMIUM, TERBIUM, ERBIUM, NIOBIUM 121
MANGANÈSE. Ses oxydes 122

FER. Oxydes de fer. Chlorures. Nitrate. Sulfate de protoxyde. Sulfate de peroxyde. Iodure. 123
COBALT et NICKEL. Leurs combinaisons. 127
ZINC. Ses combinaisons. Chlorure. Brômure. Iodure. Azotate, sulfate. Laiton 128
CADMIUM. Oxyde. Chlorure. Iodure. Brômure. 129
VANADIUM 133
CHROME. Chromates de potasse. 134
URANIUM. Azotate d'urane 135
ÉTAIN et ANTIMOINE. Oxydes, chlorures, etc 137
TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE, OSMIUM, TANTALE et TITANE. Application photométrique de l'acide molybdique 138
CUIVRE. Oxydes. Sulfate. Protochlorure sensible à la lumière. . 140
PLOMB. Oxydes. Litharge sensible à la lumière 141
BISMUTH 142
MERCURE. Sulfures, oxydes, chlorures, brômures, iodure, sulfate 142
ARGENT. Argenture galvanique des plaques. Argenture du verre. Oxydes. Chlorures. Brômure. Iodure. Action de la lumière sur les chlorure, brômure et iodure d'argent. Fluorure. Sulfure. Azotate. Azotite. Sulfate. Hyposulfite. Carbonate. Phosphates. 145
RHODIUM, IRIDIUM, PALLADIUM, RUTHENIUM et PLATINE. Minerai de platine. Chlorures de platine et de palladium 157
OR. Or commercial. Chlorure d'or. Chlorures d'or doubles à base alcaline. Hyposulfite d'or. *Sel d'or*. 158

IV. COMPOSÉS ORGANIQUES.

Généralités. Radicaux composés 163
AMIDE. Ammonium. Ammoniaque. Sulfure d'ammonium. Chlorure. Iodure. Brômure. Fluorure. Sulfate d'ammoniaque. Sulfate de fer et d'ammoniaque. Carbonates. Azotate. 165
CYANOGÈNE. Oxydes. Iodure. Acide cyanhydrique (prussique). Cyanure de potassium. Ferrocyanure. Bleu de Prusse sensible à la lumière. Cyanure d'argent. 174
SULFOCYANOGÈNE *(Rhodanogène)*. Sulfocyanure de potassium. Sulfocyanure d'ammonium 179
ETHYLE. Ether. Ethers composés. Acétate d'éthyle. Alcool. Aldéhyde. 182

ACÉTYLE. Acide acétique. Acide pyroligneux. Acétate d'ammoniaque. Acétate de soude. De baryte, strontiane, chaux. De fer. De plomb. D'argent. De cuivre. Liquide photogénique. . 190
MÉTHYLE. Esprit de bois. 194
FORMYLE. Acide formique. Chloroforme. Iodoforme 194
GRAISSES. Acides gras. Glycérine. Cire 198
CORPS TERNAIRES NEUTRES. Amidon. Dextrine. Cellulose. Papier parchemin. Pyroxyline. Collodion. — Sucres. — Mannite. Glycyrrhizine. Gomme. Mucilage. Pectine 203
CORPS QUATERNAIRES NEUTRES. Albumine. Fibrine. Caséine. Gélatine. Métagélatine 220
ESSENCES et RÉSINES, ETC. Essence de térébenthine. Camphre. Essence de cannelle, rose, lavande et résines. Vernis. Bitume de Judée. Caoutchouc. Gutta-percha. Suc d'écorces de noix. 225
PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. Créosote. Acide carbolique. Naphtaline. Paraffine. Benzine. Huiles minérales. . . . 231
MATIÈRES COLORANTES. Indigo. Tournesol. Acide picrique. Curcuma, etc. Collodion au curcuma.— Couleur pour atelier. 234
ACIDES ORGANIQUES. Acide oxalique. Oxalates de fer, leur emploi photographique. Oxalate d'argent 235
Acide citrique. Acide aconitique. Acide malique 237
Acide tartrique. Acide succinique. Acide benzoïque 239
Acide tannique. 241
Acide gallique 245
Acide pyrogallique. Acide ellagique. 247
ALCALOÏDES 252

V. PARTIE ANALYTIQUE.

Réactifs. 255
Essai de l'eau distillée. 257
Essai de l'acide azotique 257
Examen de l'acide chlorhydrique. 258
Acide sulfurique. 259
Essai de l'hyposulfite de soude 261
Essai de l'iodure de potassium. 261
Essai du brômure de potassium. 262
Sels de lithine 264
Essai du cyanure de potassium 264

Essai du nitrate d'argent. 265
Essai du chlorure d'or 266
Essai du sel d'or. 267
Traitement des résidus d'or et d'argent. 267
Essai de l'acide acétique 269
Essai de l'éther. 271
Essai de l'alcool 272
Examen des acides gallique, tannique, pyrogallique, citrique, etc. 274
Aréomètres de Baumé 274

APPENDICE.

Fabrication de l'iode en Ecosse 277
Oléate d'argent. Nitrate de bismuth 280

BAR-SUR-AUBE. — TYP. ET LITH. Mme JARDEAUX-RAY

FA6660.7.46
Le preparateur-photographe; ou, Tra
Fine Arts Library BAJ7401
3 2044 034 411 827